



MÈTODES DE VISUALITZACIÓ I DINÀMICA DE GASOS RELACIONATS AMB L'ESCALAT DE CINTES SUPERCONDUCTORES EN PLANTA PREPILOT

Albert Sintès Alarcón

Projecte de final de carrera
Enginyeria de Materials
Universitat Autònoma de Barcelona

Departament de Materials Superconductors i
Nanoestructuració a Gran Escala
ICMAB- CSIC

Directors: Dr. Albert Calleja Lázaro
Prof. Teresa Puig Molina
Setembre 2011

El **Dr. Albert Calleja Lázaro**, Investigador post-doctoral Ramón y Cajal,
i la **Prof. Teresa Puig Molina**, Investigadora Científica (CSIC), com a tutors externs
del Institut de Ciències de Materials de Barcelona.

La **Prof. Dolors Baró Mariné**, Investigadora Científica (UAB), com a tutora de la
Universitat Autònoma de Barcelona.

CERTIFIQUEN que:

El treball corresponent a la present memòria com a Projecte Final de Carrera ha estat
realitzat, sota la nostra direcció, per **Albert Sintés Alarcón**

Bellaterra 12 de Setembre de 2011

Dr. Albert Calleja

Prof. Teresa Puig

Prof. Dolors Baró

Agraïments

He d'agrair a Francisco Belarre, company des de fa ja molts anys, que fes possible entrar en contacte amb la Prof. Teresa Puig a qui també he d'agrair que em donés l'oportunitat de realitzar aquest projecte.

Un agraïment especial és pel Dr. Albert Calleja, qui m'ha guiat durant tot aquest any, amb qui he discutit una infinitat de temes i amb qui he après gairebé tot el que se de l'escalat. Sempre recordaré les excursions a diferents llocs per tal de poder trobar materials amb els que poder realitzar tots el muntatges imaginats durant les llargues discussions en el seu despatx.

La resta de temes, sobretot pràctics, els he après amb Mariona de Palau a qui li he d'agrair la seva paciència en tot moment.

Finalment, i deixant-me moltes altres persones, vull agrair al Prof. Xavier Granados els moments aquells en que cremàvem oli per tal de generar fum i en que venia la gent de manteniment a la sala Kosmon per a veure si s'estava cremant alguna cosa. A més d'això el fet molt important per a mi que és l'aplicació de molts fenòmens físics per a fabricar aparells, sistemes o artefactes en un laboratori.

Acrònims

YBCO : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

MRI : Magnetic Resonance Imaging

SQUID : Superconducting Quantum Interference Device

MO : Microscopi Òptic

SEM : Scanning Electron Microscope

DRX : Difracció de Raigs X

GADDS : General Area Detector Diffraction System

TFA : Trifluoroacetat

LAO : Òxid de Alumini i Lantà

SSP : Solució de Sals Precursors

HTS : High Temperature Superconductors

MOD : Metal Organic Decomposition

MOCVD : Metal Organic Chemical Vapour Deposition

MOD-TFA : Metal Organic Decomposition – Trifluoroacetate

Símbols

T_c : Temperatura crítica

J_c : Densitat de corrent crítica

Resum

Ara ja fa un segle del descobriment de la superconductivitat. Aquest fenomen quàntic macroscòpic té aplicacions en el camp de la diagnosi mèdica per MRI (Magnetic Resonance Imaging), que permet obtenir imatges internes detallades del cos humà o en aplicacions científiques com el SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), amb el que es poden mesurar camps magnètics molt dèbils, amb límits de detecció fins a 10^{-15} T. Però les aplicacions dels superconductors no es limiten ni molt menys a aquests camps ja que s'estan fent grans esforços per poder processar cintes superconductores a gran escala per tal de poder aplicar aquest fenomen a cables de conducció elèctrica, motors, generadors, transformadors, etc. Amb això s'aconseguiria un increment notable de l'eficiència energètica amb la consegüent disminució de l'emissió de gasos d'efecte hivernacle.

En aquest projecte, realitzat al grup de Superconductivitat i Nanoestructuració a Gran Escala de l'ICMAB, s'han fet diversos muntatges experimentals per tal de poder observar i entendre millor el procés de piròlisi d'una solució precursora de YBCO en forma de capes primes a sobre de diferents substrats. Aquesta etapa és determinant per obtenir en el procés de creixement una capa texturada i d'alta densitat de corrent crítica (J_c). Per això s'ha fet ús d'un sistema que permet realitzar la piròlisi de forma relativament ràpida mentre s'enregistra en vídeo l'evolució de la capa. En totes les mostres pirolitzades s'ha estudiat la qualitat, textura i morfologia superficial. També s'ha intentat veure de forma qualitativa el comportament dinàmic dels gasos a dins d'una cavitat cilíndrica, que és la geometria utilitzada fins ara per créixer cintes superconductores. Finalment s'han dissenyat diferents tipus de bufadors per tal d'introduir els gasos de forma transversal i no longitudinal dins del forn tubular durant el tractament tèrmic, fet que dóna lloc a un increment de la superfície superconductora homogènia.

El projecte es distribueix en diferents parts. Inicialment es fa una introducció als superconductors d'alta temperatura així com els mètodes de fabricació actuals de les cintes superconductores. Seguidament s'expliquen els objectius que pretenem assolir. En un apartat posterior descrivim les tècniques experimentals utilitzades. Seguidament detallem tots els resultats obtinguts junt amb les seves caracteritzacions. Finalment estudiem el impacte ambiental que ha tingut la realització d'aquest projecte. Detallem el cost del mateix en un pressupost.

En tres annexes ampliïem alguns subapartats que per manca d'espai en el text principal no hem pogut desenvolupar.

Índex

1. Introducció.....	17
1.1. Història i situació.....	17
1.2. Superconductors d'alta temperatura (HTS).....	17
1.2.1. Aspectes cristal·logràfics.....	17
1.2.2. Cintes Superconductores Epitaxials.....	19
1.3. Mètodes de fabricació de cintes superconductores 2G.....	20
1.3.1. La ruta de YBCO-TFA.....	21
2. Objectius.....	23
3. Tècniques experimentals.....	24
3.1. Planta pre-pilot.....	24
3.2. Deposició per spin-coating.....	25
3.2.1. Augment de gruix incrementant el temps d'acceleració.....	26
3.3. Pirolitzador amb càmera.....	27
3.4. Solució estàndard i solució SSP10.....	27
3.5. Sistema de visualització del flux de gas.....	27
3.6. Tècniques de caracterització.....	30
3.6.1. Microscòpia òptica.....	30
3.6.2. Magnetometria Hall.....	31
3.6.3. Perfilometria.....	33
3.6.4. Difracció de raigs X.....	34
3.6.5. GAADS.....	36
3.6.6. SQUID.....	37
3.6.7. FESEM.....	39
4. Resultats i discussió.....	43
4.1. Visualització del procés de piròlisi.....	43
4.2. Piròlisi.....	44
4.2.1. Deposició/Piròlisi silici.....	48
4.2.1.1. Fotogrames.....	48
4.2.1.1.1. Mostra 1.....	48
4.2.1.1.2. Mostra 2.....	50
4.2.1.1.2.1. MO mostra 2.....	50
4.2.1.1.3. Mostra 3 i 4.....	52
4.2.1.1.3.1. MO mostra 4.....	54
4.2.1.1.4. Mostra 5.....	55
4.2.1.1.4.1. MO mostra 5.....	56
4.2.2. Deposició/Piròlisi LAO.....	57
4.2.2.1. Fotogrames.....	57
4.2.2.1.1. Mostra 6.....	57
4.2.2.1.1.1. MO mostra 6.....	58
4.2.2.1.2. Mostra 7.....	58
4.2.2.1.2.1. MO mostra 7.....	59
4.2.2.1.3. Mostra 8.....	61
4.2.2.1.3.1. MO mostra 8.....	62
4.2.2.1.3.2. Perfilometria mostra 8.....	63

4.2.2.1.4. Mostra 9.....	64
4.2.2.1.4.1. MO mostra 9.....	65
4.2.2.1.4.2. Perfilometria mostra 9.....	66
4.2.2.1.5. Mostra 10.....	67
4.2.2.1.5.1. Perfilometria mostra 10.....	68
4.2.2.1.6. Mostra 11.....	69
4.2.2.1.6.1. MO mostra 11.....	70
4.2.2.1.7. Mostra 12.....	71
4.2.2.1.8. Mostra 13.....	72
4.2.2.1.8.1. MO mostra 13.....	72
4.2.3. Deposició/Piròlisi cinta Bruker.....	73
4.2.3.1. Fotogrames.....	73
4.2.3.1.1. Mostra 14.....	73
4.2.3.1.1.1. MO mostra 14.....	74
4.2.3.1.2. Mostra 15.....	75
4.2.3.1.2.1. MO mostra 15.....	76
4.2.3.1.3. Mostra 16.....	77
4.2.3.1.3.1. MO mostra 16.....	78
4.2.4. Comparació Piròlisi LAO i cinta Bruker.....	78
4.2.4.1. Mostra 17.....	78
4.3. Identificació del procés de segregació de coure	79
4.3.1. Mostra aturada a 150 °C.....	79
4.3.1.1. MO amb llum reflectida i transmesa.....	80
4.3.1.2. Difracció de raigs X.....	81
4.3.2. Mostres YR4 i YR5.....	82
4.3.2.1. Mostra YR4.....	82
4.3.2.1.1. SEM.....	82
4.3.2.1.2. EDX.....	83
4.3.2.1.3. GAADS.....	84
4.3.2.2. Mostra YR5.....	85
4.3.2.2.1. SEM.....	85
4.3.2.2.2. GAADS.....	85
4.4. Validació de la piròlisi al forn pel cas YBCO/LAO.....	86
4.4.1. Comparació mostres.....	87
4.4.1.1. Mostres amb $t_a = 1s$	88
4.4.1.2. Mostres amb $t_a = 10s$	89
4.4.1.3. Mostres amb $t_a = 20s$	92
4.5. Visualització de la dinàmica de gasos.....	94
4.6. Desenvolupament de prototips de bufadors i resultats obtinguts.....	94
4.6.1. Dos tubs amb varis forats.....	95
4.6.1.1. Resultats.....	96
4.6.2. Un tub amb un forat.....	97
4.6.2.1. Amb sortida per un extrem.....	98
4.6.2.1.1. Resultats (mostra Y2022K).....	99
4.6.2.2. Amb sortida per un extrem, mostra centrada.....	99
4.6.2.2.1. Resultats (mostra Y2014K).....	100
4.6.2.3. Amb sortida pels dos extrems, mostra centrada.....	101
4.6.2.3.1. Resultats (mostra Y2024K).....	101
4.6.2.4. Multiforat amb sortida pels dos extrems.....	102

4.6.2.4.1. Resultats (Y2047K).....	103
5. Impacte Ambiental.....	104
6. Pressupost.....	106
7. Annex 1: Gruixos.....	108
8. Annex 2: Bufador d'escletxa.....	110
9. Annex 3: Relació rugositats MO – Perfilometries.....	115
9.1. Mostra YR7.....	115
9.2. Mostra YR8.....	117
9.3. Mostra YR9.....	118
10. Conclusions.....	119
11. Bibliografia.....	120

1. Introducció

1.1. Història i situació

L'any 1911 el físic alemany Heike Kamerlingh Onnes, va descobrir en el seu laboratori en Leiden que la resistivitat del mercuri queia a zero quan era refredat per sota de 4,2K, la temperatura d'ebullició de l'heli. Anomenà aquest fenomen "superconductivitat". En els anys següents es descobriren molts altres metalls que presentaven aquest comportament, però tots a molt baixes temperatures. No va ser fins el 1957 que, Bardeen, Cooper i Schieffer desenvoluparen la primera teoria satisfactòria que explicava de forma microscòpica la superconductivitat a temperatures properes al zero absolut, que es coneix com a teoria BCS. Després de molts esforços per aconseguir materials amb temperatures crítiques més altes (T_c), a finals de 1986, G.Bednorz i K.A.Muller en els laboratoris IBM descobriren la superconductivitat en els òxids de coure (cuprats). Més concretament en la ceràmica LaBaCuO , que presentava superconductivitat a 30K. En 1987, un grup de recerca d'Alabama i Houston, coordinat per W.Lu i P.Chi, descobriren superconductivitat en la ceràmica $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, que presentava una T_c de 90K, per sobre de la temperatura d'ebullició del nitrogen. Això significà un gran avenç ja que aconseguir N_2 líquid és molt més econòmic que no pas He líquid. Un any després es descobriren altres materials superconductors amb temperatures crítiques encara més altes, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ i $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ amb $T_c \approx 110\text{K}$, $T_c \approx 120\text{K}$ i $T_c \approx 134\text{K}$, respectivament. Aquests materials amb temperatures força més altes se'ls va anomenar superconductors d'alta temperatura o HTS (High Temperature Superconductors) [1].

1.2. Superconductors d'alta temperatura (HTS): $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Els superconductors d'alta temperatura, com l'YBCO, amb T_c per sobre del nitrogen líquid obre un gran ventall d'aplicacions a gran escala. Un exemple comercial són els cables de potència superconductors, formats per un embolcall de cintes metàl·liques recobertes per una capa ceràmica d'YBCO.

1.2.1. Aspectes cristal·logràfics

L'estructura cristal·logràfica dels superconductors d'alta temperatura (HTS) es classifica com a tipus perovskita amb plans CuO_2 normals a la direcció c. Aquesta és una característica comú en aquests materials, anomenats freqüentment cuprats.

L'YBCO presenta dues estructures cristal·lines: tetragonal o ortoròmbica. Es pot veure a la Figura 1., essent només superconductora l'estructura ortoròmbica.

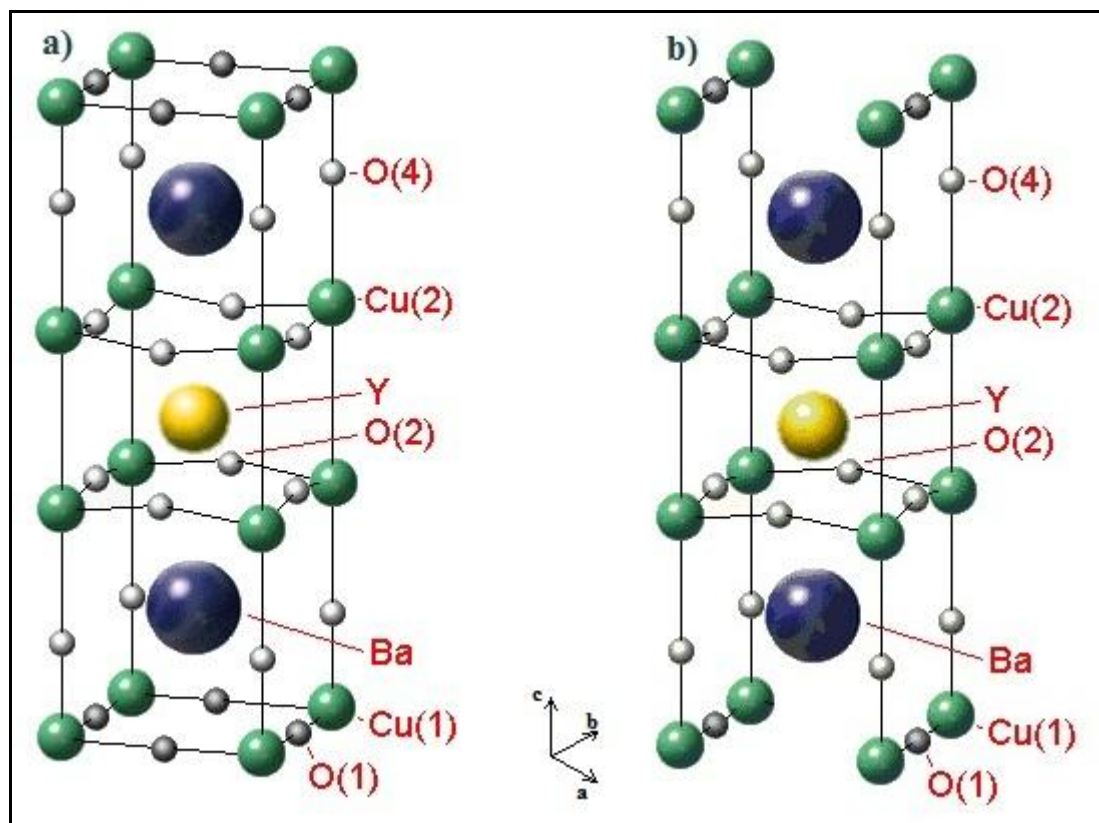


Figura 1. a) YBCO tetragonal, b) YBCO ortoròmbic

La fase tetragonal s'observa a altes temperatures, entre 750 °C i 900 °C. Disminuint la temperatura i incrementant el contingut d'oxigen, ocorre una transició de fase de segon ordre a 700 °C, de tetragonal a ortoròmbica. Com es pot veure a la Figura 1., l'estructura ortoròmbica pot ser representada esquemàticament per tres plans amb àtoms de Cu i O intercalats per un pla de Ba i O, i un pla de Y. En l'estructura tetragonal els llocs dels oxígens en el pla basal estan mig ocupats de forma aleatòria, mentre que en l'ortoròmbica estan ordenats en cadenes de Cu-O al llarg de la direcció **b**. Les vacants d'oxigen al llarg de la direcció **a** en l'estructura ortoròmbica fan que la cel·la unitat es comprimeixi un mica respecte a). En l'estructura ortoròmbica, tant els plans CuO₂ com les cadenes Cu-O contribueixen a la superconductivitat; els plans CuO₂ contenen forats, i les cadenes Cu-O actuen com a reservoris de forats pels plans.

El contingut d'oxigen en l'YBCO determina l'estructura cristal·logràfica (Figura 1.2.a)) i la concentració de vacants en els plans CuO₂. Per a un contingut en oxigen de $x = 6$ (on $x = 7 - \delta$), el compost YBa₂Cu₃O₆ es troba en l'estructura tetragonal i és un aïllant. Augmentant el contingut d'oxigen a $x = 6,6$, el compost es transforma de tetragonal a ortoròmbic. Finalment, per a $x = 6,94$, la T_c esdevé màxima, 93K (Figura 1.2.b)) [2], [3].

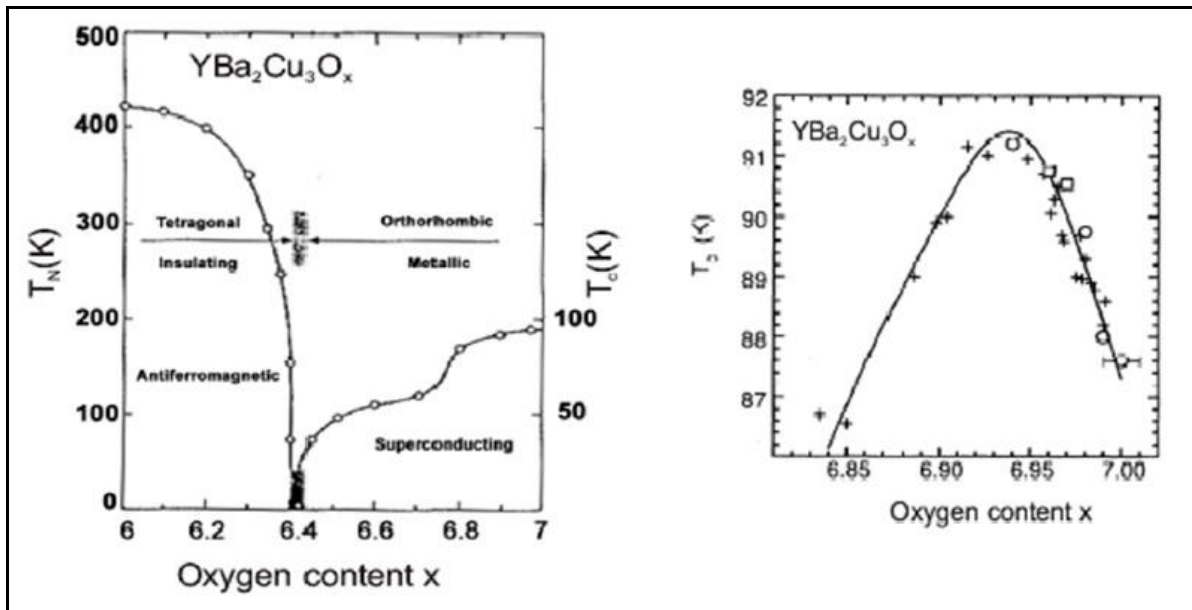


Figura 1.2. a) Estructures cristal·lines segons contingut d'oxigen, b) T_c segons contingut en oxigen

1.2.2. Cintes Superconductores Epitaxials

Les propietats de les fases HTS són fortament anisotròpiques, depenent bàsicament de si la mesura és al llarg del pla de CuO_2 o perpendicular a aquest. A més, existeixen problemes d'unions febles o “weak links” entre grans, que redueixen dràsticament la capacitat de transport superconductor. Això fa que es necessiti orientar els grans en la mateixa direcció. D'altra banda, és necessari tenir el material en forma de capa prima per tal de poder-ho deformar reversiblement en cables i altres dispositius, ja que es tracta d'un material ceràmic i, per tant, rígid i trencadís.

Per aquests motius, tenen interès pràctic els materials HTS en forma de cinta on el material es disposa en forma de capa i on els grans presenten orientació cristal·lina.

En general, les cintes superconductores d'alta temperatura es poden classificar en dues categories: primera generació (1G) i segona generació (2G).

Les cintes 1G estan basades en sistemes multifilament de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$ (BSCCO 2223). El seu principal inconvenient és l'alt cost d'obtenció dels filaments superconductors donat que contenen plata. Les cintes 2G que utilitzen el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO o Y123) per a la fabricació del anomenat “coated conductor”, és tracta d'un sistema epitaxial multicapa a sobre d'un substrat metàl·lic en forma de cinta amb una fina capa final d'YBCO. Encara que el procés de fabricació és complexa, mecànicament són més resistents i es poden corbar fins a radis inferiors a 7 mm. A la Figura 1.3. es poden veure les estructures dels tipus de cintes superconductores 1G i 2G.

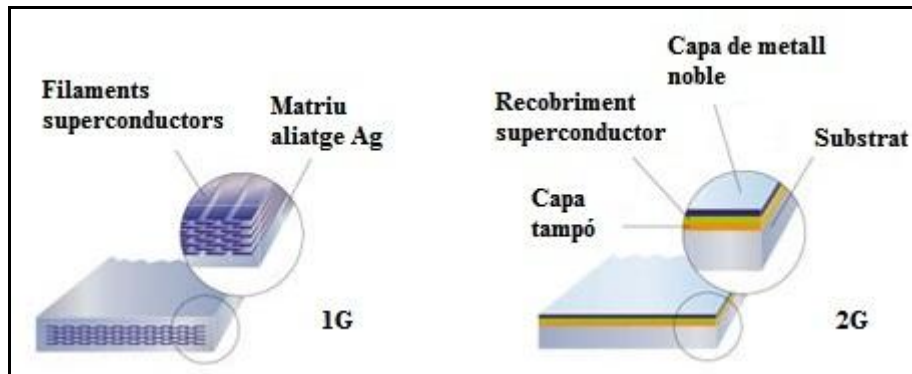


Figura 1.3. Estructures de cintes superconductores 1G i 2G

1.3. Mètodes de fabricació de cintes superconductores 2G

Per tal de poder créixer una capa de YBCO amb textura biaxial de forma epitaxial es necessita disposar d'un substrat texturat biaxialment. Això evitarà l'aparició durant el creixement de fronteres de gra, que són la causa d'una disminució dràstica de la densitat de corrent, com s'ha comentat prèviament. També són requisits necessaris que el substrat no presenti reactivitat química amb la capa superconductora i que el desajust entre els seus paràmetres de xarxa sigui el més petit possible. Això s'aconsegueix amb la introducció de diferents capes tampó entre el substrat i la capa superconductora.

Existeixen dos procediments d'importància pràctica per obtenir substrats metàl·lics texturats, el IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) i el RABiTS (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrates)*.

IBAD: Partim d'un substrat policristal·lí en el qual es diposita una capa d'òxid provinent del bombardeig d'un "target" amb un feix d'ions. Mentre, amb un altre canó d'ions ataquem la superfície de la capa dipositada, que destrueix les orientacions que no tenen un creixement epitaxial. D'aquesta manera obtenim la textura desitjada.

RABiTS: Fem ús d'un substrat metàl·lic, normalment d'algun aliatge de Ni. Primerament es sotmet a diferents processos de laminació i posteriorment a un tractament tèrmic per tal d'aconseguir la recristal·lització. D'aquesta forma el substrat queda biaxialment texturat. Seguidament es dipositen diferents capes tampó per tal d'evitar l'oxidació i al mateix temps ajustar els paràmetres de xarxa el més possible als de l'YBCO.

A la Figura 1.4. podem veure esquemàticament les diferents capes en els dos processos.

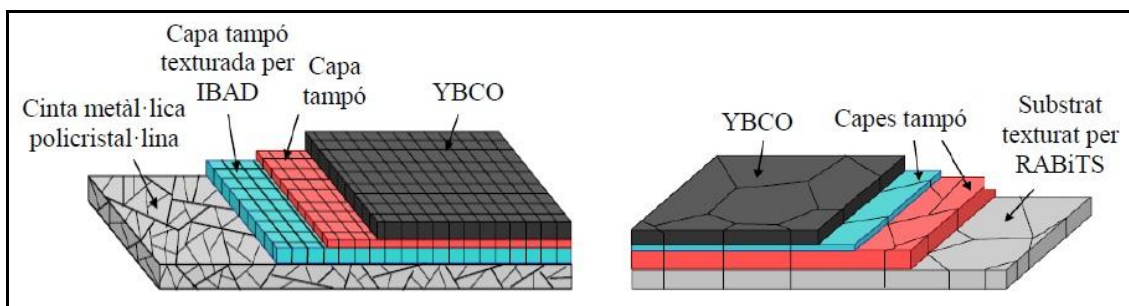


Figura 1.4. Diferents estructures per a la obtenció de substrats texturats, esquerra amb la tècnica IBAD, dreta amb la tècnica RABiTS

Per la deposició de les capes tampó i de YBCO a sobre dels substrats, es fa servir la via física o la via química. Com a mètodes físics es fan servir el PLD (Pulsed Laser Deposition) o la polvorització catòdica o sputtering. Ambdós són cars degut a la necessitat d'alts buits i l'alta energia requerida. Els mètodes químics més utilitzats són el CVD (Chemical Vapour Deposition) i el CSD (Chemical Solution Deposition). Els mètodes químics amb dissolucions (CSD) són molt més atractius des del punt de vista econòmic ja que aquests es basen en tècniques de deposició i equipament relativament senzills. Exemples d'aquests mètodes són la MOD (Metal Organic Decomposition). En concret, la tècnica que nosaltres farem servir és la variant MOD-TFA (Metal Organic Decomposition – Trifluoroacetate).

1.3.1. La ruta de YBCO-TFA

Els substrats texturats obtinguts per IBAD o RABiTS i recoberts amb les capes tampó adients, ens donen un material a sobre del qual dipositar una capa epitaxial d'YBCO per via química amb un procés anomenat MOD-TFA que descrivim a continuació, que és una prometedora via de baix cost per a la fabricació de cintes superconductores d'alta qualitat.

Característiques de la solució precursora

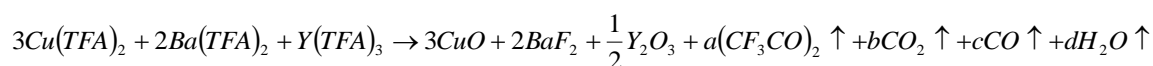
Per preparar la solució inicial combinem precursors de trifluoroacetats (TFA) dels metalls Y, Ba, Cu amb les proporcions estequiomètriques 1:2:3 respectivament junt amb un solvent, normalment acetona o metanol. L'ús de precursors basats en fluor comporta la formació de BaF_2 a relativament baixes temperatures com a producte final de la descomposició dels precursors metal·lorgànics. Els precursors fluorats eviten la degradació de les propietats superconductores degut a que els precursors carboxilats no fluorats formen BaCO_3 que és estable fins als 1400°C i no deixen que es formi l'YBCO, mentre que el BaF_2 pot ser descompost en atmosfera humida a temperatures pròximes als 500°C [4], [6], [7].

Per rotació o “spin coating” (Figura 1.8.) dipositem sobre el substrat texturat la solució precursora. Després del centrifugat, el solvent s'ha evaporat i la solució ha adquirit

aspecte de gel [5]. Un dels reptes d'aquestes deposicions és que s'eviti la formació de inhomogeneïtats microestructurals a la capa de gel. Encara caldran dos etapes tèrmiques per convertir la solució dipositada en una capa cristal·lina superconductora, que són les anomenades piròlisi i el creixement [8].

Piròlisi

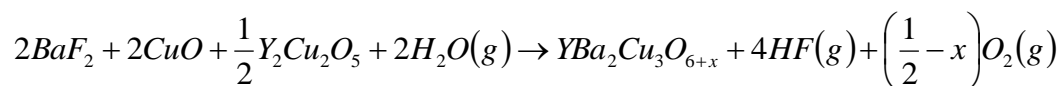
La cinta amb la solució dipositada es sotmet a un primer tractament tèrmic de piròlisi que descompon la matèria orgànica a una temperatura al voltant de 300 °C sota una atmosfera de O₂. En aquesta etapa té lloc la descomposició dels trifluoroacetats metàl·lics aconseguint una capa nanocristal·lina formada bàsicament per CuO, Y₂O₃ i BaF₂ [7], [9]. Es important aportar una determinada pressió de vapor d'aigua durant aquest estadi per evitar la pèrdua del precursor Cu(TFA)₂ degut a la seva volatilitat. A l'etapa final del procés es treballa amb atmosfera seca per eludir que l'aigua condensi sobre la mostra. La reacció de descomposició es pot expressar de forma simplificada com:



Creixement

La capa resultant de la piròlisi es sotmet a un procés tèrmic d'alta temperatura, aproximadament a 800°C. El gas aportat es nitrogen humit barrejat amb 0,2 mbar d'O₂. La presència de vapor d'aigua a temperatura suficientment alta provoca la descomposició del BaF₂ provinent de la piròlisi, formant gas HF que es alliberat [18]. En aquesta etapa es produeix la formació de l'YBCO a la seva fase tetragonal. Com a últim pas canviem el gas per oxigen pur amb atmosfera seca, la temperatura disminueix fins a uns 500 °C i l'YBCO passa a la seva fase ortoròmbica i superconductora. Al final del procés la capa haurà reduït el seu volum en un 85% respecte de la capa de gel original.

La formació de la fase de l'YBCO es produeix amb aquesta reacció:



Per obtenir YBCO de qualitat haurem de controlar diversos paràmetres que seran crucials en el seu creixement, com la pressió parcial d'aigua, la temperatura, la pressió d'oxigen i la velocitat del flux de gas [6].

2. Objectius

Ha consistit en posar a punt diverses metodologies de visualització relacionades amb la preparació de capes superconductores d'YBCO, que permeten seleccionar les millors opcions per avançar cap a la tecnologia de fabricació de cintes superconductores a gran escala per via química.

En particular:

1) Visualització del procés de piròlisi.

Trobar un sistema experimental ràpid que permeti fer un seguiment visual de l'evolució de la capa des de l'estat gel fins a obtenir la descomposició total de la matèria orgànica o piròlisis és de gran ajuda, ja que: a) es produeixen importants tensions mecàniques durant la descomposició que poden provocar esqueraments, deformacions, retraccions ; b) la cristallització ve determinada en gran mesura per l'estat de la capa pirolitzada, podent afectar a la nucleació, porositat, creixements dels grans, planaritat, etc.

Relacionat amb la piròlisis, la consecució de gruixos grans de capa suposa un repte, donat que les elevades tensions mecàniques durant la piròlisi compliquen extraordinàriament l'obtenció de capes epitaxials gruixudes de qualitat.

2) Visualització de la dinàmica de gasos.

La cristallització uniforme en tota la superfície de la capa depèn de la distribució de flux a l'interior de la càmera tèrmica en la ruta del YBCO-TFA. Per tant, és crucial dissenyar adequadament la dinàmica de gasos per tal d'aconseguir capes crescudes amb bones prestacions i uniformes en longitud.

3. Tècniques experimentals

3.1. Planta pre-pilot

La planta pre-pilot és un conjunt d'equips on es duen a terme totes les proves d'escalat. Està formada per un forn tubular construït a mida un circuit de gasos tècnics amb controladors digitals, dos armaris hermètics per l'entrada i sortida de la cinta, un forn infraroig d'assecat i un PC que controla mitjançant una aplicació Labview les diferents etapes necessàries per tal de tenir una capa d'YBCO en mode continu. A la Figura 3.1. es pot veure una fotografia de la sala amb el forn i el sistema de gasos.



Figura 3.1. Planta pre-pilot

L'idea inicial de la planta era testejar la fabricació de cintes superconductores amb substrat metàl·lic mitjançant un sistema rodet a rodet o "reel-to-reel" (R2R). Aquest mètode consisteix en tenir en un extrem del forn un rodet amb el substrat metàl·lic en forma de cinta, una deposició en continu mitjançant immersió o "dip coating", on s'hi diposita la solució precursora de l'YBCO. A continuació la cinta amb la solució dipositada entra en el forn, on serà pirolitzada primerament i finalment es farà créixer la capa superconductora d'YBCO. A l'altra extrem del forn hi ha un altre rodet motoritzat que recull la cinta. A la Figura 3.2. es pot veure un esquema del sistema R2R.

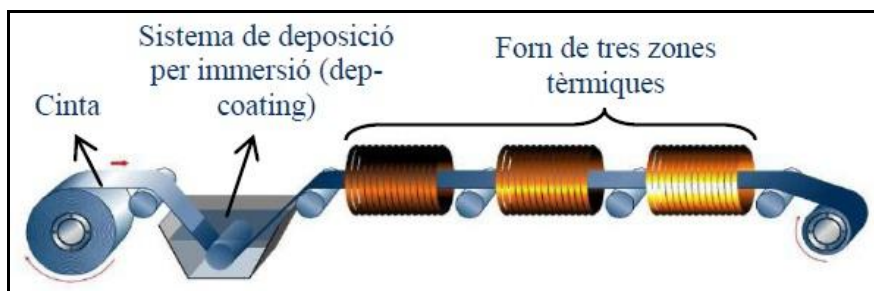


Figura 3.2. Esquema del sistema R2R de la planta pre-pilot

Actualment s'estan fent diverses proves per tal d'aconseguir créixer capes sobre cintes amb arquitectura "Bruker" així com monocristalls de LAO de 5mm x 5mm i últimament de 50mm x 5mm.

El sistema de gasos controlat també amb el PC, té una branca seca i una altra humida. Diferents electrovàlvules s'encarreguen d'obrir i tancar les diverses branques depenent de l'etapa. Amb un cabalímetre es regula el cabdal de gas introduït, habitualment 0,6 l/min. El flux és longitudinal, és a dir, entra per un extrem del forn i surt per l'altre. A la Figura 3.3. es pot veure esquemàticament el sistema fet servir actualment.

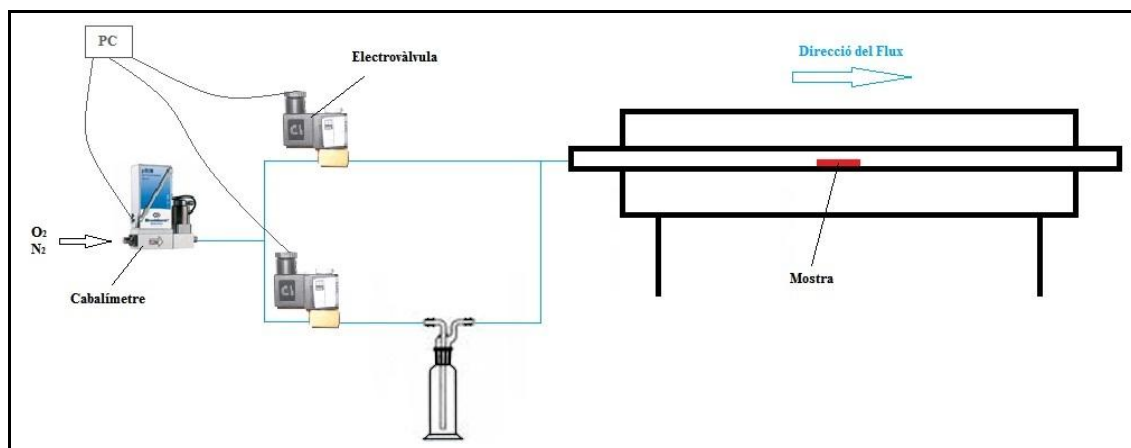


Figura 3.3. Esquema simplificat utilitzat actualment en la planta pre-pilot

3.2. Deposició per spin-coating.

La deposició de petites mostres s'ha fet de manera convenient per spin-coating. Aquesta tècnica consisteix en dipositar la solució a sobre del substrat i fer-lo girar a una gran velocitat. Les deposicions estàndard es fan accelerant el substrat de 0 a 6000 r.p.m. en 1 segon (t_a), i es deixen girant durant 2 minuts. Un cop espinejada la mostra es diposita en una placa calefactora durant 5 minuts per tal d'aconseguir una major evaporació del dissolvent de la solució precursora i obtenir així una capa més estable a les condicions ambientals. Les etapes es detallen de forma esquemàtica en la Figura 3.4.

Tot el procés es realitza a dins d'una cambra seca en una atmosfera de nitrogen.

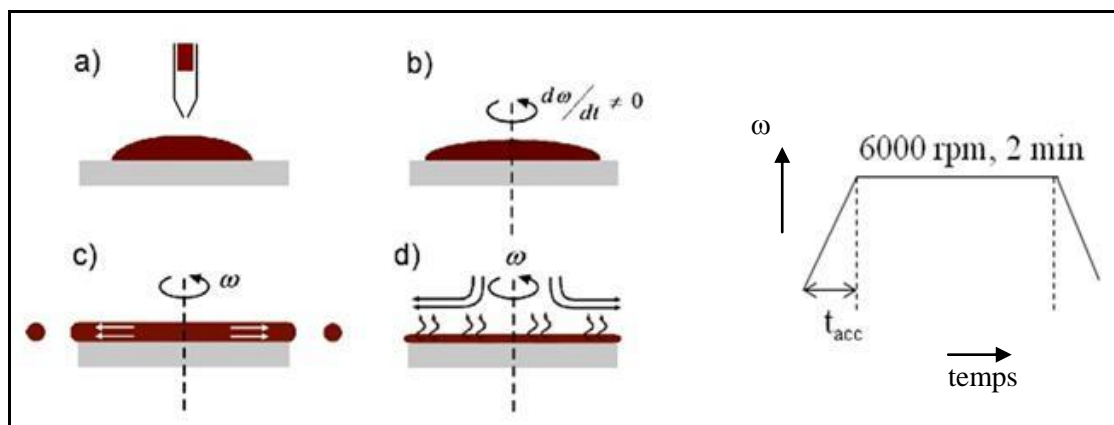


Figura 3.4 Spin –coating: a) deposició, b) rampa acc., c) expulsió part de la solució, d) evaporació.

Podem veure en la Figura 3.5: *a)* la cambra on realitzem les deposicions, *b)* el spinner i la placa calefactora i *c)* plat del Spinner on col·loquem els substrats de 5 mm x 5 mm a recobrir, disposem d'un altre plat més gran pels monocristalls de 5 cm x 5 mm.



Figura 3.5. a) Cambra, b) Spinner i c) Plat del Spinner

Tots els substrats utilitzats s'han netejat consecutivament en un bany d'ultrasons amb acetona i metanol durant cinc minuts. Posteriorment s'han assecat amb nitrogen. El transport dels substrats i de les mostres assecades s'ha fet a sobre de gresols d'alúmina a dins de càpsules de Petri amb sílice gel.

3.2.1. Augment de gruix incrementant el temps d'acceleració

Per tal d'incrementar el gruix de la capa dipositada hem modificat el temps d'acceleració, és a dir, el temps que triguem en assolir les 6000 rpm. La resta de paràmetres els hem mantingut constants.

Els temps d'acceleració que hem fet servir han estat de 1, 10, 15 i 20s.

A la Figura 3.6. podem veure el Spinner utilitzat, un SMA-Spinner 6000 Pro. Aquest disposa d'un controlador amb el que podem modificar un gran número de paràmetres, entre ells el temps d'acceleració.



Figura 3.6. Imatge del spinner amb indicació del controlador del motor.

3.3. Pirolitzador amb càmera

L'anomenat "pirolitzador" és un dispositiu destinat a poder realitzar piròlisis ràpides. En el nostre cas, les piròlisis s'han fet amb humitat ambiental, encara que es podria adaptar per pirolitzar en atmosfera seca en cas necessari

Està format per un transformador connectat a un potenciòmetre amb el que es pot regular la intensitat de corrent que circula per una làmina de Nicrom. Aquesta làmina està a sobre d'un bloc de Kaowool (fibra d'alúmina) per tal d'evitar cremar la taula on fem la piròlisi. Un termoparell està soldat en la part inferior de la làmina i connectat a un lector de temperatures per tal de poder mesurar la temperatura. La regulació manual de la tensió d'entrada del transformador subministra la potència elèctrica adient.

La temperatura màxima assajada que podem assolir amb el pirolitzador és d'uns 900 °C. A la Figura 3.7 es pot veure el pirolitzador utilitzat.

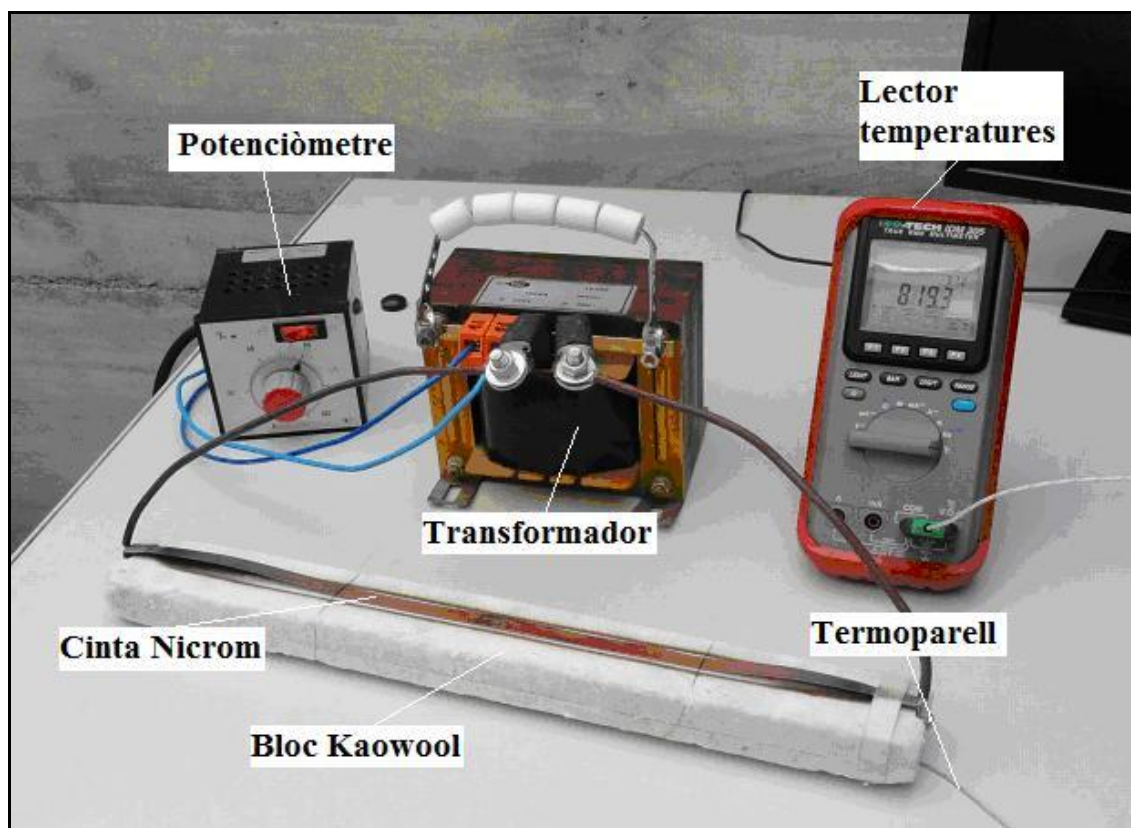


Figura 3.7. Imatge del pirolitzador en funcionament.

3.4. Solucions estàndard i SSP10

La solució estàndard esta composta per sal de trofluoroacetats de Y, Ba i Cu dissoltes en metanol.

La solució SSP10 esta composta per $Y(TFA)_3$, $Ba(\text{etil hexanoat})_2$ i $Cu(\text{acetat})_2$ en metanol i trialcanolamina com additiu. És baixa en fluor.

3.5. Sistema de visualització del flux de gas

Hem construït dos sistemes per tal de poder observar de forma qualitativa el comportament dels gasos. El fonament és el mateix que en els túnels de vent emprats en enginyeria aerodinàmica, on s'incorpora fum al corrent gasós per tal de veure com es distribueixen les línies de flux al voltant dels objectes a testejar. En el primer es tracta de veure com són les línies de flux a dins d'un tub de quars. Degut al interès pràctic d'injectar el gas de forma perpendicular al tub del forn, a dins hi encarem dos tubs d'acer inoxidable amb diferents ranures, preparats al taller mecànic. En el segon es tracta de tenir una font de fum per tal de poder dirigir aquest a dins d'un bufador especial en escletxa que més endavant expliquem en detall.

L'esquema del primer sistema es pot veure a la Figura 3.8. En un reservori d'oli escalfat per una placa calefactora es genera el fum que es succionat per una bomba i obligat a passar pels tubs amb diferents ranures (obertures). Amb l'ajuda d'un manòmetre i de dues claus, una col·locada a l'entrada d'aire i una tot just després del tub de quars controlem la pressió, en aquest cas el buit a dins del tub.

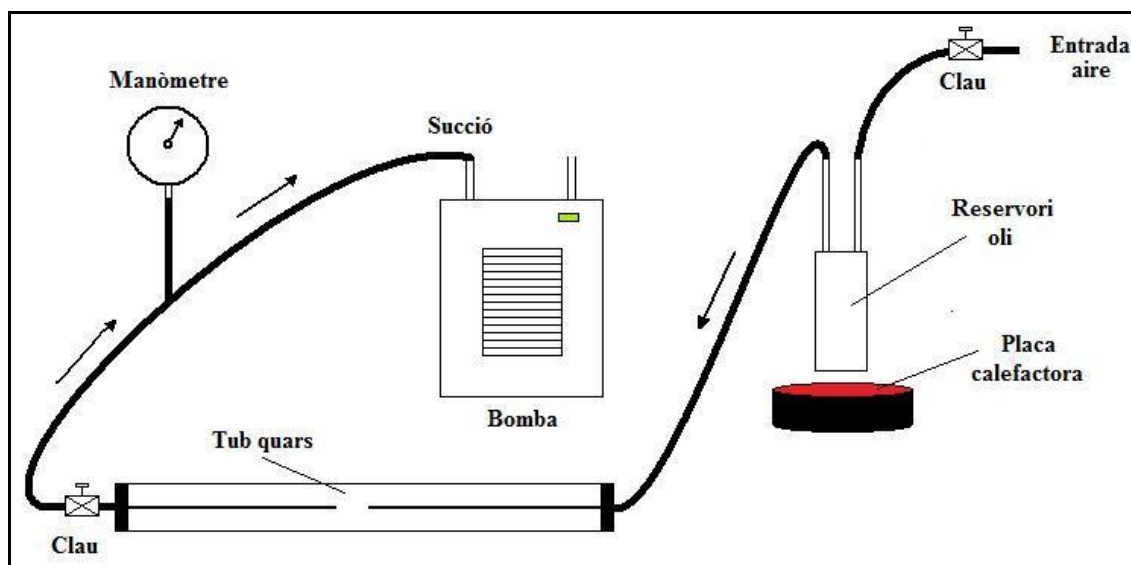


Figura 3.8. Esquema del primer sistema per a la visualització de les línies de flux.

Podem veure una fotografia del primer muntatge que vàrem realitzar a la Figura 3.9.

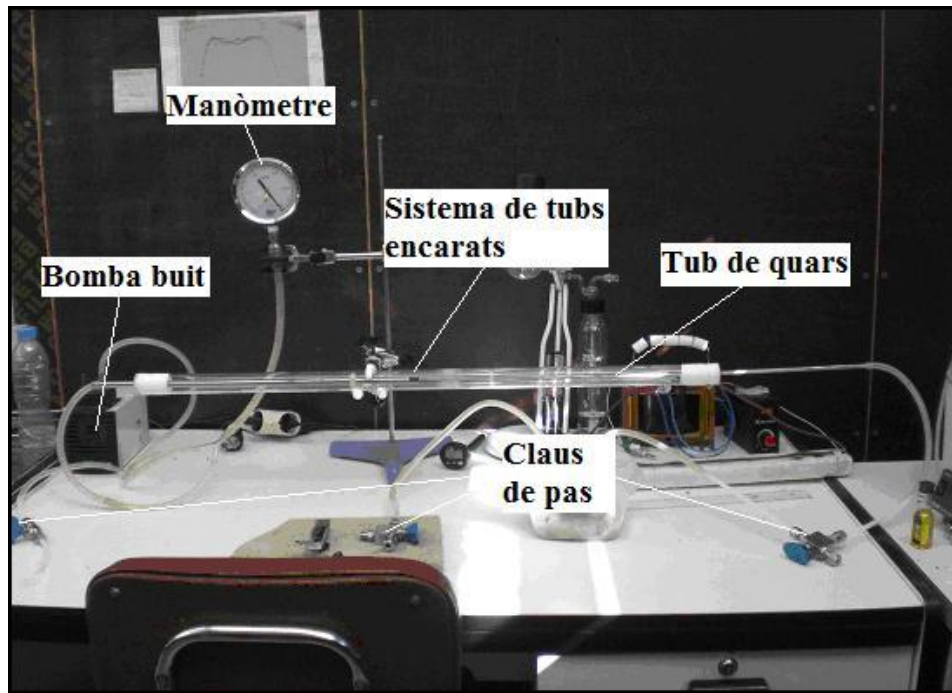


Figura 3.9. Imatge del primer sistema de visualització de gasos.

El segon sistema, que es pot veure a la Figura 3.10., treballa a pressió atmosfèrica. En efecte, no fem el buit si no que amb la bomba introduïm aire a dins del reservori d'oli i forcem a sortir el fum. Aquest el dirigim a dins del bufador que vulguem estudiar.

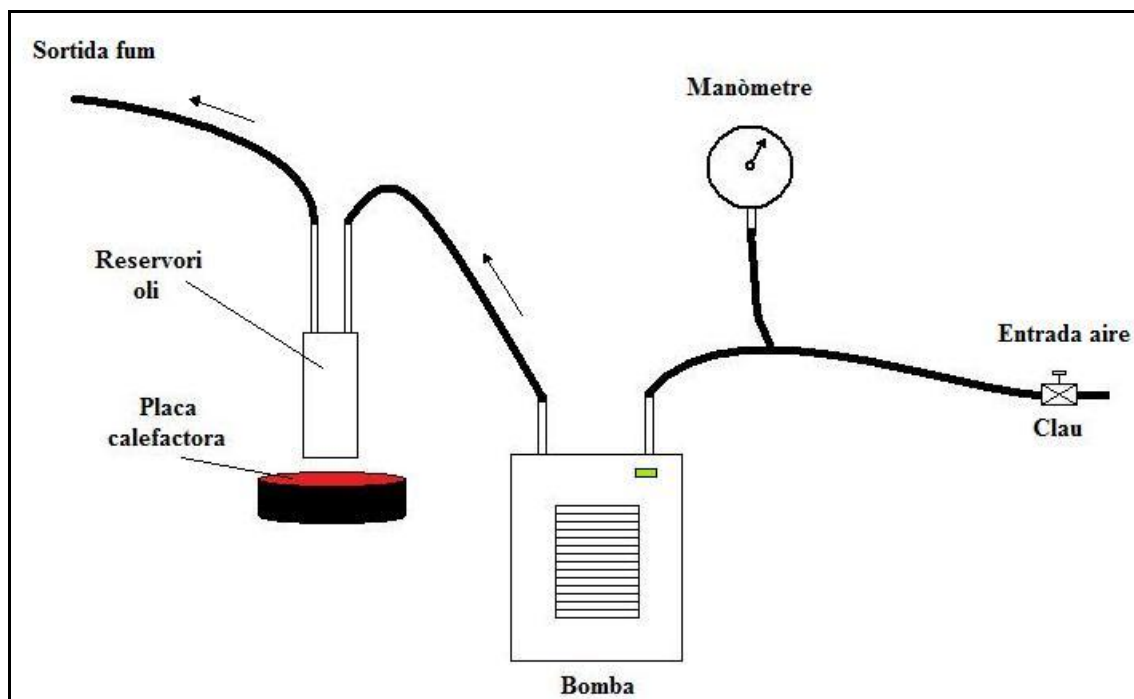


Figura 3.10. Esquema del segon sistema per a l'observació del flux

Una fotografia del muntatge es pot veure a la Figura 3.11.

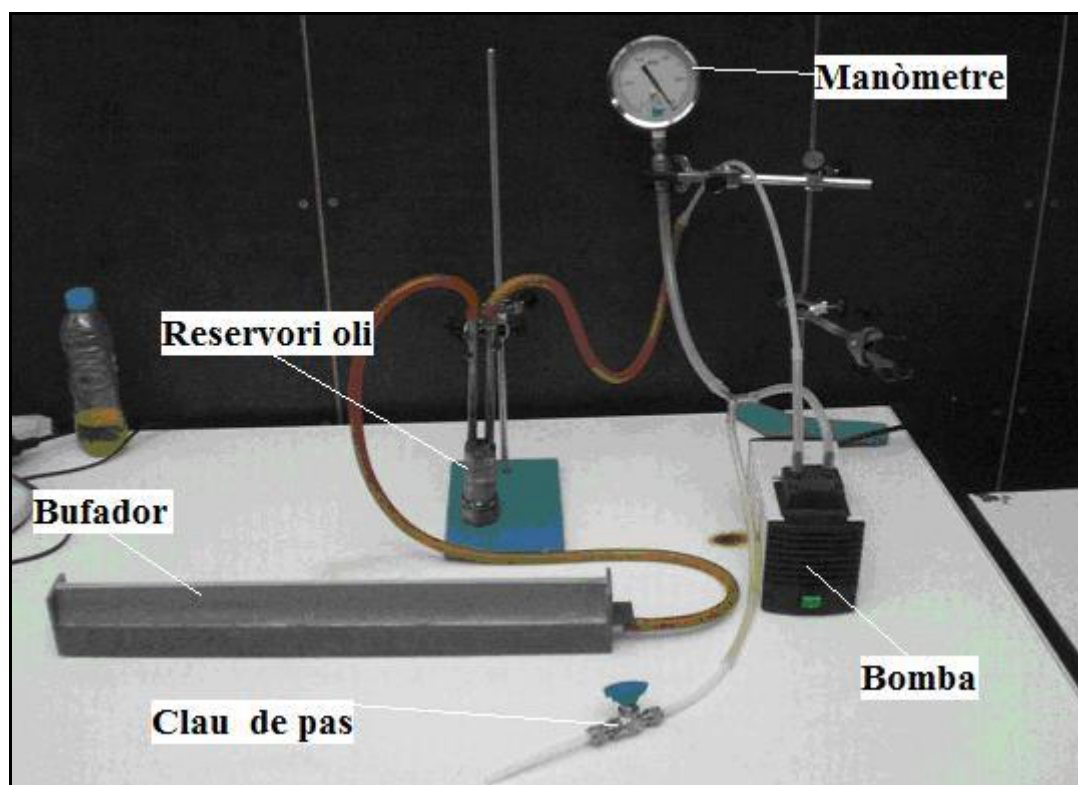


Figura 3.11. Imatge del segon sistema per a l'observació del flux

En els dos sistemes, tot regulant el cabdal, és possible observar la dinàmica del gas, distingint la distribució dins del tub, el seu comportament laminar o turbulent, la seva estabilitat o les zones on hi ha un estancament important de gas.

S'ha de remarcar que es tracta d'un mètode totalment qualitatiu que està pensat per ajudar a dissenyar i validar diversos sistemes d'entrada del gas a la càmera tèrmica.

3.6. Tècniques de caracterització

3.6.1. Microscòpia òptica

El microscopi òptic (MO) utilitzat en aquest estudi és un OLYMPUS BX5, podem veure una imatge en la Figura 3.12. Aquest ens ha permès observar de forma ràpida l'aspecte de les mostres un cop pirolitzades. Els objectius de que disposa son de x5, x20, x50 i x100 augments. Una càmera CCD en permet veure la imatge en un monitor a part de per l'objectiu. Aquesta es pot enregistrar en format digital.

La llum generada per una làmpada de mercuri es pot fer incidir a sobre de la mostra tant de forma reflectida com transmesa, fet que ens donarà una valuosa informació.

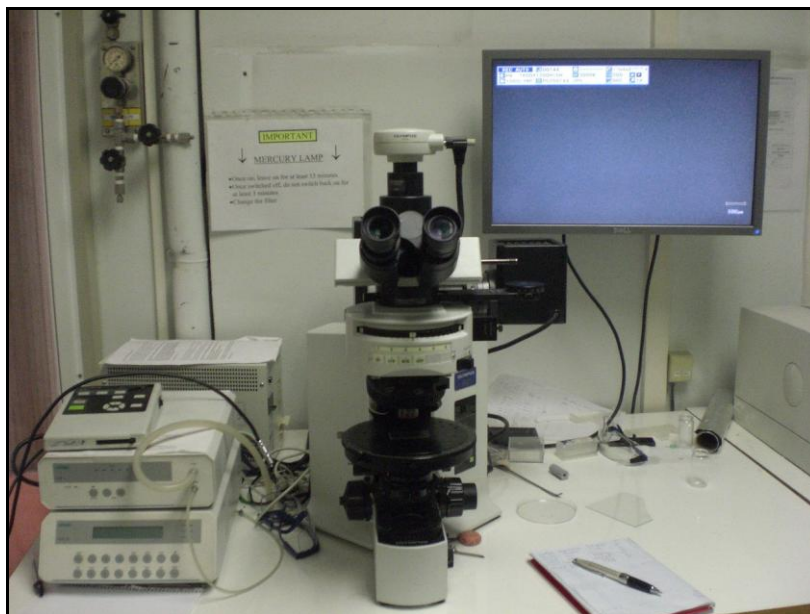


Figura 3.12. Microscopi òptic utilitzat, model OLYMPUS BX5

3.6.2. Magnetometria Hall

La magnetometria Hall ens permet obtenir un mapa del camp magnètic atrapat de les mostres un cop s'ha fet el creixement del YBCO.

El sistema, que es pot veure a la Figura 3.13, està format per una sonda d'efecte Hall muntada sobre un suport integrat dins una taula mòbil x-y-z automatitzada. La sonda és alimentada amb una font de corrent DC i un PC s'encarrega de recollir el voltatge Hall i la posició. Posteriorment és possible realitzar el tractament i representació de les dades amb Matlab, obtenint-se un mapa de la distribució del camp magnètic. En el nostre cas, s'han obtingut mapes 2D col·locant la sonda a ras de la mostra protegida amb paper d'alumini per evitar ratlladures.

La capa d'YBCO s'imanta dins un bany de nitrogen líquid (77 K) amb un imant permanent de terra rara seguint una magnetització del tipus "field-cooled". S'omple de N_2 líquid i es fa un escombrat amb la sonda Hall en dues dimensions.

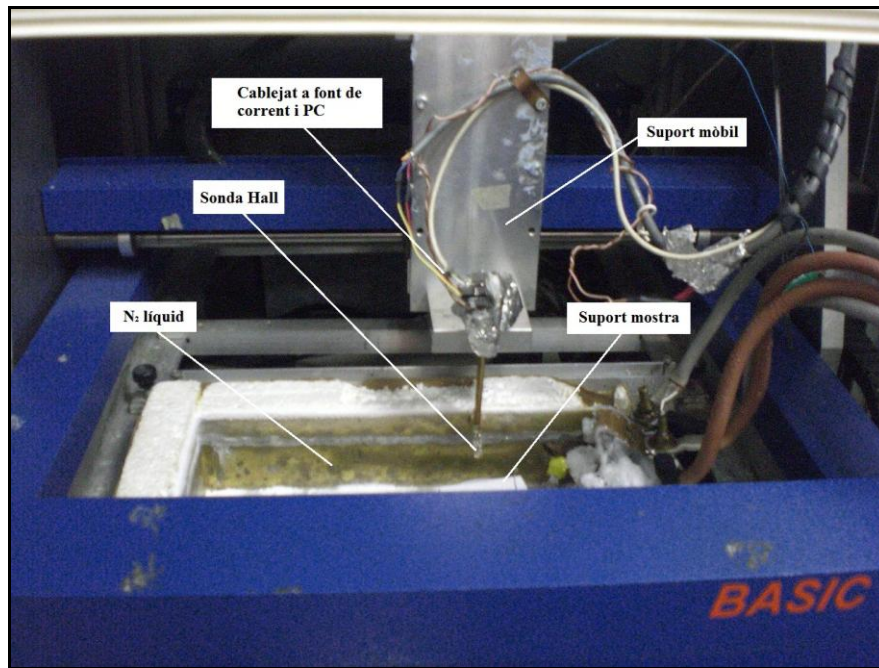


Figura 3.13. Magnetòmetre Hall

El camp magnètic generat per la sonda Hall ve determinat per la Llei de Biot-Savart:

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{\vec{J} \cdot d\vec{v} \cdot \hat{r}}{r^2}$$

on μ_0 és la permeabilitat del buit, \vec{J} la densitat de corrent i $d\vec{v}$ un diferencial de volum.

Amb la sonda Hall només es mesura la component B_z , perpendicular a la capa i és directament proporcional al voltatge (Hall) aplicat,

$$B_z = K \cdot \Delta V_{Hall}$$

La constant K depèn de la sonda utilitzada, en el nostre cas té un valor d'uns 20 Gauss/Volt.

A la Figura 3.14., es pot veure en *a)* una imatge del camp atrapat per una capa superconductora epitaxial rectangular obtinguda mitjançant microscòpia magneto-òptica [11] i en *b)* la magnetització en una capa HTS rectangular, que té forma de teulada, així com els corrents apantallants generats dins la capa.

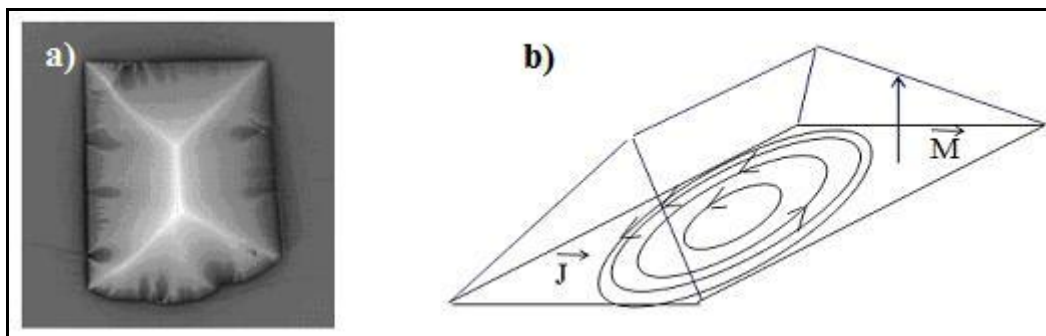


Figura 3.14. a) Imatge típica del camp atrapat per una capa superconductora i b) magnetització en una capa HTS rectangular, així com els corrents apantallants.

3.6.3. Perfilometria

Per tal de poder analitzar la morfologia, així com la rugositat i l'espessor de les capes pirolitzades hem fet ús d'un perfilòmetre, en concret un Nanopics 2100. En la Figura 3.15. es pot veure una imatge de l'equip.



Figura 3.15. Perfilòmetre Nanopics 2100

La perfilometria és una tècnica d'anàlisi de superfícies per contacte. Una sonda amb una punta nanomètrica (típicament de diamant) es arrossegada perpendicularment sobre la superfície al llarg d'una línia recta. Es van fent diferents passades paral·leles escombrant una superfície en dues dimensions, típicament de 200 μm x 200 μm .

El moviment oscil·latori de la punta acciona un transductor (LVDT, Linear Variable Differential Transducer) que converteix el moviment en un senyal elèctric. Aquesta és processada per un ordinador i convertida a format ASCII. Fent ús del programa de tractament d'imatges Mountains de DigitalSurf, extraïem la topografia de la mostra i altres informacions d'interès.

En la Figura 3.16. podem veure un dibuix esquemàtic que il·lustra com la punta nanomètrica recorre la superfície a estudiar.

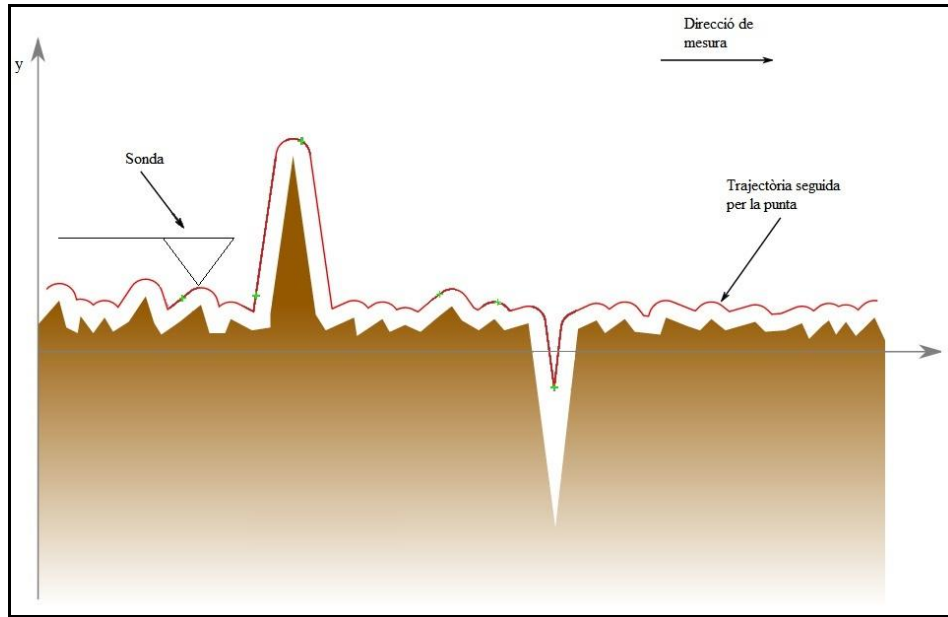


Figura 3.16. Dibuix esquemàtic d'una perfilometria

3.6.4. Difracció de raigs X (XRD)

La difracció de raigs X ens permet fer un anàlisi qualitatiu de la composició de les mostres i la identificació de fases cristal·lines així com la seva orientació.

Un feix de raig X es fa incidir a sobre del material a analitzar i es dispersa en totes direccions i amb diferents angles. Si hi ha una disposició ordenada dels àtoms es produeix la difracció dels raigs obeint la Llei de Bragg $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$, on d_{hkl} és la distància interplanar, θ és l'angle entre el raig incident i la superfície, n un numero enter i λ la longitud d'ona del raig incident.

A partir de la comparació de les distàncies interplanars amb una base de dades es determina la composició de la capa dipositada.

Aquesta tècnica també ens informa de la direcció preferencial dels plans de la capa, si tots son paral·lels a la superfície d'aquesta (epitaxials) obtindrem una sola família de plans (001). L'escombratge de les mostres s'ha fet per reflexió i en $\theta - 2\theta$, un esquema es pot veure en la Figura 3.17.

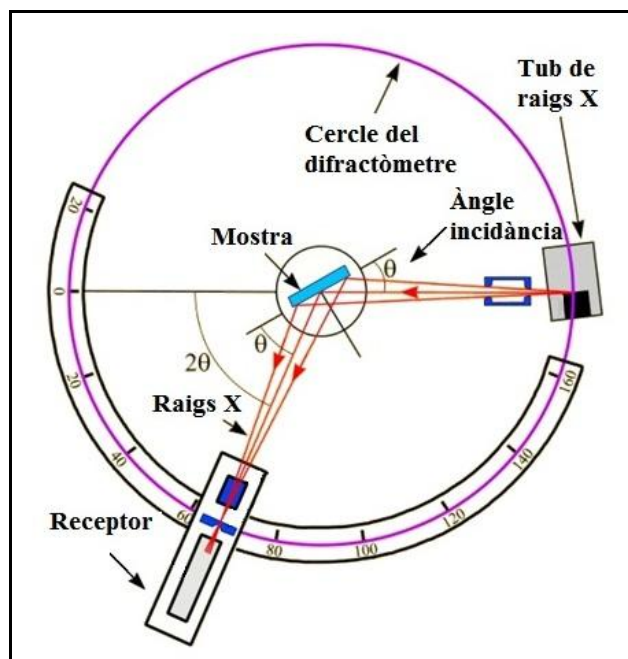


Figura 3.17. Esquema del difractòmetre.

Concretament hem utilitzat un difractòmetre Rigaku Rotaflex RU-220BV. Aquest fa servir un raig amb una longitud d'ona $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Es pot veure una imatge a la Figura 3.18.



Figura 3.18. Difractòmetre Rigaku utilitzat.

3.6.5. GADDS (General Area Detector Diffraction System)

A diferència del XRD anterior, que només permet realitzar mesures en configuració θ - 2θ el difractòmetre GADDS permet detectar patrons de difracció en dues dimensions. En incidir el raig X a sobre de la mostra per a un cert 2θ es genera un con de difracció que es talla pel detector bidimensional. Variant la posició del detector obtindrem diferents seccions del con de difracció i per tant diferents anells. Aquests anells es representen en funció del 2θ escollit i de l'angle del feix difractat χ . Es pot veure un esquema del difractòmetre en la Figura 3.19.

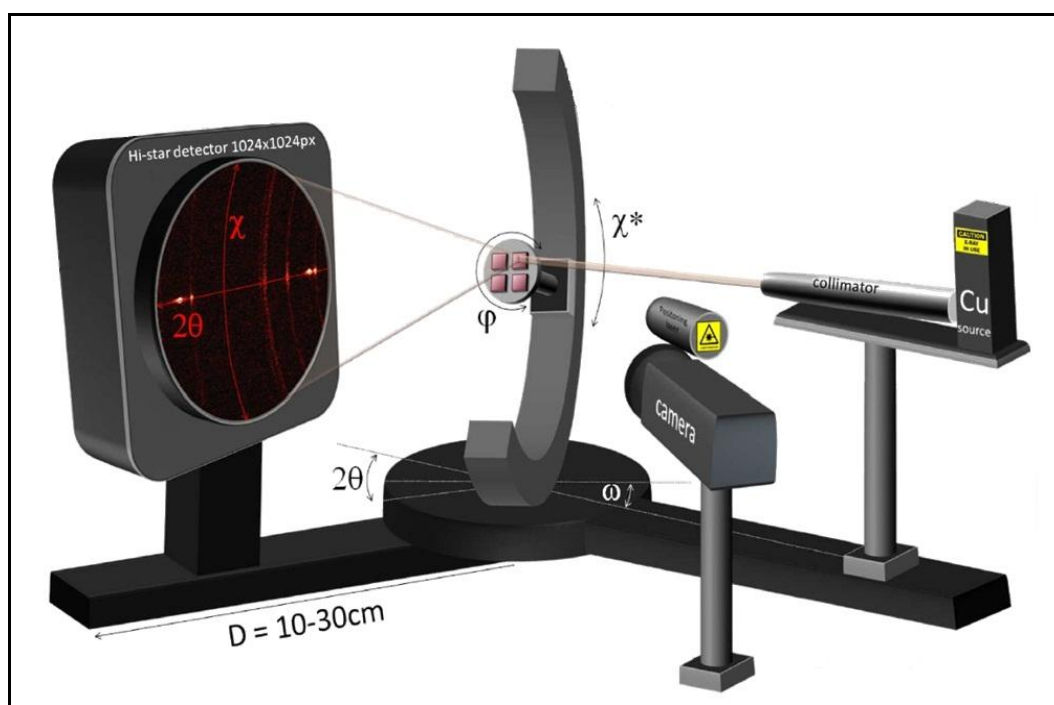


Figura 3.19. Esquema difractòmetre GADDS

L'aparell que hem utilitzat per analitzar els nostres mostres és un Bruker D8 Advance, la font de raig X del qual és de Cu. La mostra es posicionada automàticament i un sistema electrònic ens permet analitzar i visualitzar les dades. A la Figura 3.20. es pot veure una fotografia completa de l'aparell junt amb la part interior per tal de poder apreciar els diferents components.

Aquesta tècnica és de gran utilitat per estudiar l'orientació cristal·lina del YBCO.

Per tal d'obtenir un difractograma independent de χ , és possible integrar en χ en un determinat rang de 2θ .

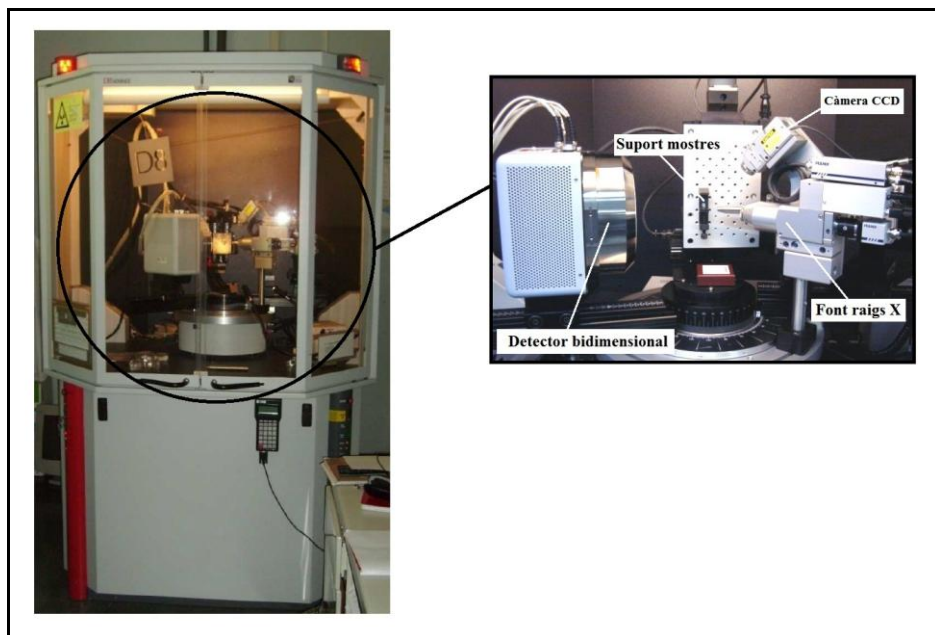


Figura 3.20. Difractòmetre GADDS (esquerre) i detall del interior (dreta)

3.6.6. SQUID

L'SQUID o Superconducting Quantum Interference Device és un magnetòmetre amb una alta sensibilitat. Es tracta d'un mètode de caracterització no destructiu. El seu funcionament es basa en dos principis físics, la quantització del flux magnètic i l'efecte Josephson.

L'SQUID com es pot veure en l'esquema de la Figura 3.21, està constituït per un anell superconductor de niobi tancat en una unió Josephson. Aquest anell està acoblat a dos inductàncies (M_1 i M_2) i a una autoinductància L_2 connectades en sèrie a quatre bobines superconductores, formant el sistema de detecció. El desplaçament de la mostra imantada induïx una variació de flux al sistema de bobines, produint a la seva vegada una variació al flux de l'anell superconductor.

Un circuit de contrareacció és l'encarregat de mantenir el flux de l'anell superconductor constant. El corrent que hi circula pel circuit és directament proporcional al flux produït per la mostra, o el que és el mateix, a la seva imantació. Així, la mesura de la variació de flux és equivalent a mesurar el corrent de contrareacció necessari per mantenir constant el flux de l'anell superconductor.

El camp magnètic aplicat a la mostra té lloc gràcies a una bobina superconductora que es refreda amb heli líquid contingut al criòstat, permetent fer mesures entre 5K i temperatura ambient. El sistema de regulació de temperatura de la mostra s'aconsegueix a través d'un sistema de flux de gas, a la cambra on es troba la mostra es manté una petita pressió residual d'heli i el refredament de la mateixa s'obté per la circulació d'heli.

Finalment, el software de l'equip permet programar les variacions de la temperatura i camp magnètic controlant el sistema de transport de la mostra. A partir de les mesures

de magnetització podrem obtenir una corba de magnetització $M(H)$ i a partir d'aquí determinar la densitat de corrent crític que flueix pel material, basant-se en el model de Bean.

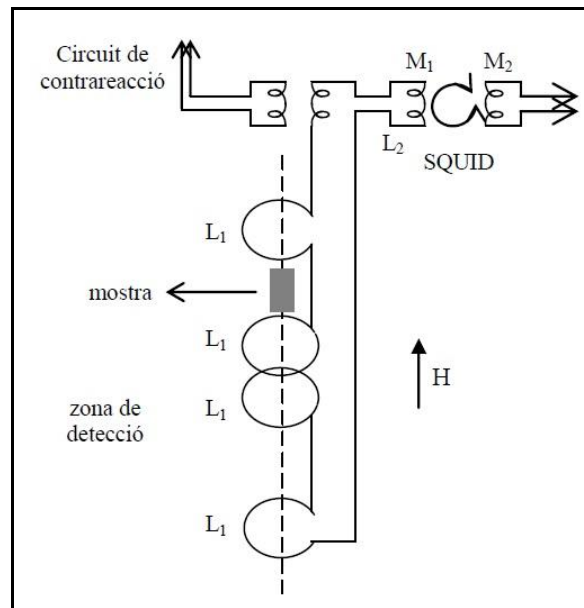


Figura 3.21. Esquema de l'SQUID

Les mesures es van portar a terme en un model Quantum Design MPMS-XL que pot arribar a proporcionar un camp de fins a 7T, i que es pot apreciar a la Figura 3.22.



Figura 3.22. SQUID MPMS-XL de Quantum Design.

3.6.7. FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy)

El microscopi electrònic d'escombratge es caracteritza per utilitzar electrons en lloc de raigs de llum i lents electromagnètiques en lloc de lents de vidre per proporcionar imatges ampliades. L'avantatge rau en que, en determinades condicions, els feixos d'electrons es poden considerar com a ones, de longitud d'ona 10^5 vegades menor que les de la llum visible, la qual cosa permet observar petites estructures que amb microscopi òptic quedarien completament ocultes degut a efectes de difracció. La microscòpia òptica permet observar la microestructura dels materials fins a uns 2.000 augments, i en canvi la microscòpia electrònica pot arribar fins a 2.000.000 augments en règim normal.

En el FESEM s'utilitza un feix d'electrons extremadament prim que escombra la mostra donant com a resultat l'emissió de nous electrons, els quals es poden utilitzar per a formar una imatge de la superfície rastrejada i extreure altra informació de la mostra.

El FESEM consta de diverses parts:

El *filament* (generalment un fil de tungstè) que en escalfar-se produeix un feix d'electrons (e^-) que són accelerats gràcies a una diferència de potencial, entre un ànode i un càtode, que oscil·la entre els 1 i 30 kV. El diàmetre del feix d' e^- resultant es troba entre 10 μm i 50 μm , el qual es pot reduir més a partir d'un sistema doble de lents condensadores, col·locades en sèrie. Degut a què els e^- són partícules carregades elèctricament, la seva trajectòria pot ser modificada per aplicació d'un camp magnètic. En el seu trajecte hi ha interposats un seguit de diafragmes metàl·lics, que permeten variar la grandària del feix electrònic i el fan més homogeni. A més aquestes lents condensadores contribueixen, junt amb el voltatge d'acceleració, a accelerar els e^- , per la qual cosa influeixen en la brillantor de la imatge.

A la *cambrà de la mostra* hi trobem: el portamostres, els mecanismes necessaris per a moure la mostra en les 3 dimensions espacials i detectors de les diferents radiacions provinents del material a estudiar.

Amb la finalitat de que el feix d' e^- explori sistemàticament la mostra hi ha dues parelles d'*espirals electromagnètiques*, situades entre dues *lents magnètiques*. Mitjançant camps magnètics oscil·lants, una de les parelles produeix un moviment del feix en la direcció X i l'altra en la direcció Y. La velocitat d'escombratge pot ser modificada a voluntat. Aquest feix d' e^- penetra dins la superfície i es produeixen una sèrie de senyals que poden ser interpretats, permetent l'estudi de la topografia, la composició, l'estructura cristal·lina, la conductivitat, etc. El SEM pot estar equipat amb diferents tipus de *detectors*, tants com tipus de senyals puguin originar-se en la interacció llum-matèria. El disseny del detector ha d'estar realitzat de manera que reculli la major quantitat possible d' e^- o raigs X i, a més, amplifiqui al màxim aquesta senyal introduint el menor soroll possible. A la Figura 3.11. es pot veure un dibuix esquemàtic d'un FESEM.

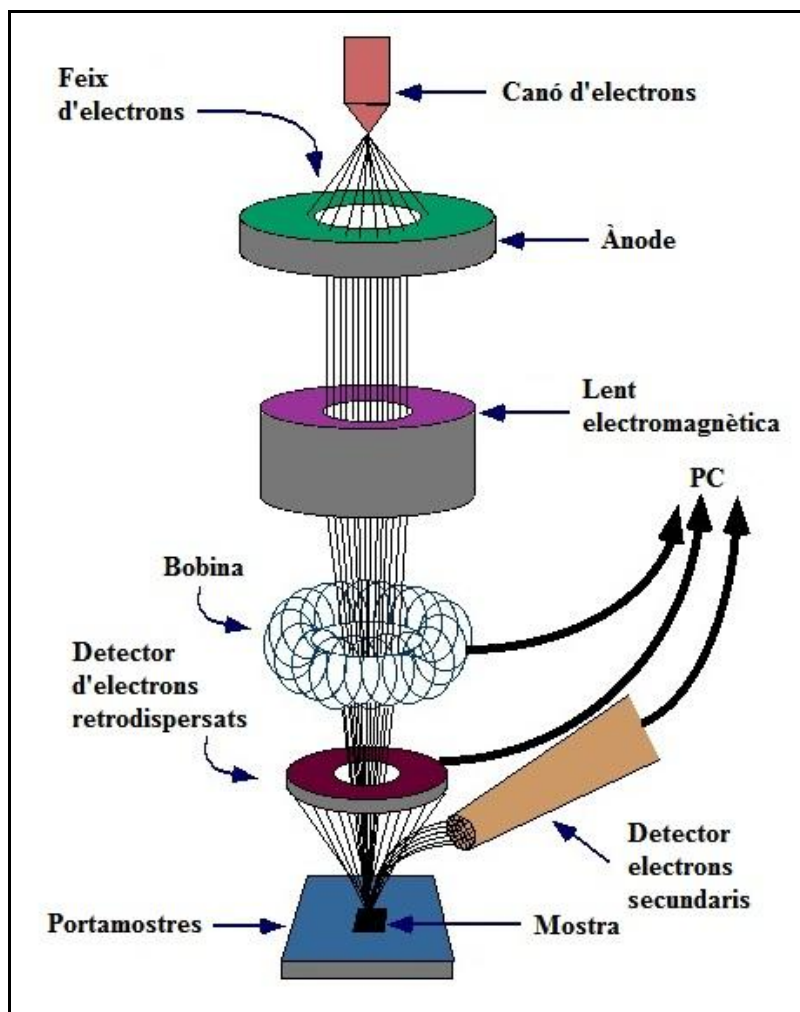


Figura 3.23. Esquema d'un FESEM

Quan el feix d'electrons xoca amb la mostra, aquests penetren en ella. La profunditat a la qual penetren és directament proporcional al nombre atòmic dels àtoms que la constitueixen. A mesura que es produeix la penetració, els electrons perden part de la seva energia. En la zona de penetració tenen lloc una sèrie d'interaccions entre el feix d'electrons i els àtoms de la mostra, i s'emeten els següents tipus de senyals:

Electrons Auger:

Aquest tipus d' e^- s'emeten quan un electró de la capa externa d'un àtom de la mostra ha de saltar a una capa més profunda per efecte de la interacció de l'àtom amb els electrons incidents o retrodispersats. Aquests electrons es caracteritzen per tenir una baixa energia i, degut a aquest fet, només poden escapar de la capa més superficial de la mostra (entre 0.5 nm i 2 nm), per la qual cosa només proporcionen informació precisa d'aquesta superfície.

Electrons secundaris:

El seu origen són les col·lisions dels electrons d'alta energia amb els àtoms de l'interior de la mostra. Si l'energia dels electrons del feix incident és prou gran, els e^- dels àtoms de la mostra tenen suficient energia per deslligar-se'n i originar e^- de baixa energia (e^- secundaris), dins d'un rang de 0 a 50 eV, que poden escapar-se de la mostra i ser

detectats. El rendiment que s'obté dels e^- secundaris depèn de l'energia dels e^- primaris, de la densitat del material i de la topografia de la superfície. La informació que ens donen aquests e^- es limita a un màxim de 10 nm de profunditat respecte la superfície. Però si la superfície està inclinada respecte el feix incident és possible que una major quantitat d' e^- puguin escapar. També hi haurà més emissió a les puntes i a les cantonades de la mostra.

Electrons retrodispersats:

Són e^- procedents del feix primari que, en topar amb la superfície de la mostra, reboten. El seu rang d'energies és funció del nombre de col·lisions que hagi sofert cadascun d'ells, oscil·lant entre l'energia dels electrons del feix principal i la dels e^- secundaris. La imatge que ens dona és funció del nombre atòmic dels elements de la superfície de la mostra i de la seva topografia. Així, a major nombre atòmic més elevat és el nombre d' e^- retrodispersats, i el mateix és vàlid per una superfície plana enfront d'una d'accidentada.

Raigs X:

Quan per efecte del xoc d'un e^- amb un àtom de la mostra es produeix l'emissió d'un e^- , el "forat" deixat per aquest e^- és immediatament ocupat per un altre e^- situat en una capa més externa que la de l' e^- desallotjat i l'excés d'energia s'allibera en forma de raigs X. Els raigs X produïts pel bombardeig d' e^- sobre una mostra tenen unes longituds d'ona i energies que són característiques dels àtoms que la componen. Sovint l'espectre de la radiació s'utilitza per la identificació de la composició de la mostra a partir de la tècnica d'espectroscòpia de raigs X d'energia dispersada (EDX, energy dispersive X-ray analysis). Si es selecciona adequadament una regió de l'espectre de raigs X, que coincideix amb la d'un element present a la mostra, i es realitza un rastreig punt per punt, es pot determinar la distribució de l'element a la superfície. La tècnica és coneguda amb el nom de "mapping". Així, les regions amb alta densitat de l'element en qüestió apareixen a la pantalla brillants, mentre que la resta apareixen fosques.

Càtode- luminescència:

Per efecte de les col·lisions inelàstiques els àtoms passen a un estat excitat i en tornar a l'estat fonamental, certs tipus d'àtoms i molècules són capaces d'emetre fotons. Aquests fotons emesos poden tenir diferents longituds d'ona, entre l'espectre visible i l'infraroig.

Electrons transmesos:

Quan la profunditat de penetració del feix d' e^- és superior al gruix de la mostra, alguns e^- la travessen i emergeixen per la cara inferior. Aquests e^- poden ser recollits per tal d'obtenir una imatge bidimensional de l'estructura interna de la mostra. A la Figura 3.24. es poden observar les diferents emissions.

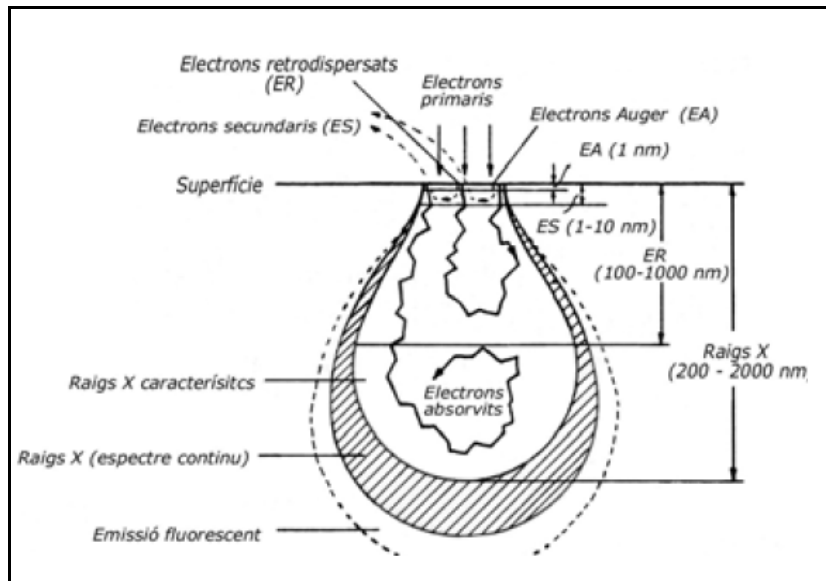


Figura 3.24. Esquema de les diferents emissions per part de la mostra en fer-hi incidir un feix d'electrons

El FESEM que hem utilitzat per analitzar les nostres mostres és un SEM FEI QUANTA 200 FEGESEM. En la Figura 3.25. es pot veure una imatge de l'equip.



Figura 3.25. Equip SEM FEI QUANTA 200 FEGESEM

4. Resultats i discussió

4.1 Visualització del procés de piròlisi.

El procés de descomposició metal·lorgànica o piròlisi en la ruta de l'YBCO-TFA té una gran rellevància donat que la capa pateix un encongiment molt gran, que pot portar a deformacions i esquarteraments no desitjats per les tensions mecàniques generades. A més, la microestructura resultant determina en bona mesura la qualitat de la capa durant el creixement posterior.

Es necessita doncs una eina que permeti seguir l'evolució durant aquesta etapa i obtenir informació pràctica sobre la transformació de la capa desde l'estat gel fins a la descomposició de la matèria orgànica. Això ajudaria a seleccionar els tractaments tèrmics i les dissolucions adients durant l'escalat de les cintes superconductores.

Es va pensar en un sistema de calefacció mitjançant una cinta metàl·lica on col·locaríem les mostres. L'esquema de l'equip es mostra a la Figura 4.1.

Per tal de conèixer la temperatura de les mostres a la que realitzàvem la piròlisi vàrem calibrar el pirolitzador. En general, hom esperaria una diferència important entre la temperatura de la mostra i la enregistrada pel termoparell de control, donat que la cinta calefactora està oberta a l'atmosfera per la cara superior mentre que la cara inferior està col·locada contra el bloc de Kaowool i per tant més aïllada tèrmicament.

Per això disposem de dos multímetres a ambdós termoparells. El primer multímetre mesura la temperatura de la cara inferior de la cinta de Nicrom (T_1), estant soldat. Aquest és el que farem servir en el nostre estudi. El segon mesura la temperatura a la superfície de la cinta (T_2), es tracta d'un termoparell de tipus K. El subjectem amb un suport. La cinta de Nicrom s'escalfa en fer-li circular corrent, actuant com una resistència. La corrent prové d'un transformador reductor de voltatge connectat a 220 V màxim. Regulem la intensitat de corrent manualment amb un potenciòmetre. A la Figura 4.1. es pot veure un esquema del sistema que hem utilitzat per a realitzar el calibratge.

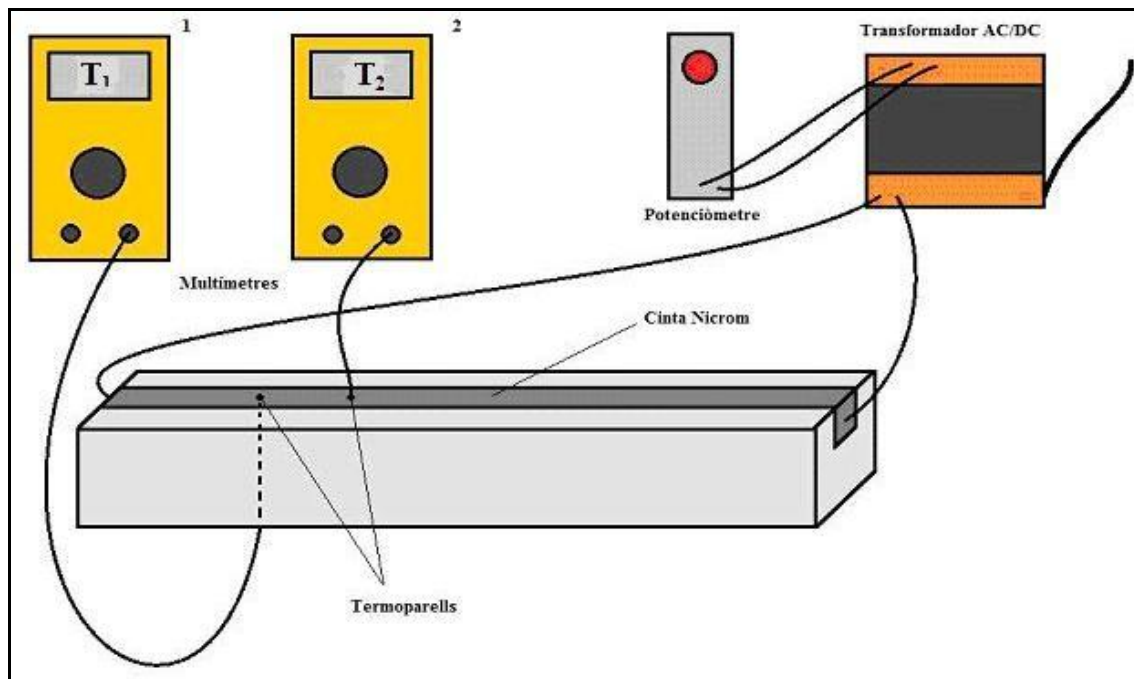


Figura.4.1. Esquema de la calibratge del pirolitzador.

Anem augmentant paulatinament la potència i així la temperatura des de temperatura ambient. Comencem augmentant de 25 °C en 25 °C fins a 400 °C. Més enllà, continuem pujant en intervals de 50 °C. Degut a que el termoparell superior està directament en contacte amb l'aire de l'habitació hem d'esperar uns segons a que la temperatura s'estabilitzi. La inèrcia d'aquest és baixa, ja que en el seu extrem té una bola nua de petit diàmetre.

Es considera que la temperatura real de la cinta escalfadora pot ser lleugerament superior a la mesurada degut a que la mesura de la temperatura es fa per contacte i part de la calor es transmesa al termoparell i a l'aire.

El comportament com es pot veure a la Figura 4.2. és força lineal. Es constata el fet que la temperatura mesurada és inferior a la de control, tal com es preveia, separant-se més a temperatures més altes.

El calibratge l'hem fet fins a 700 °C ja que el nostre objectiu és pirolitzar i no créixer l'YBCO.

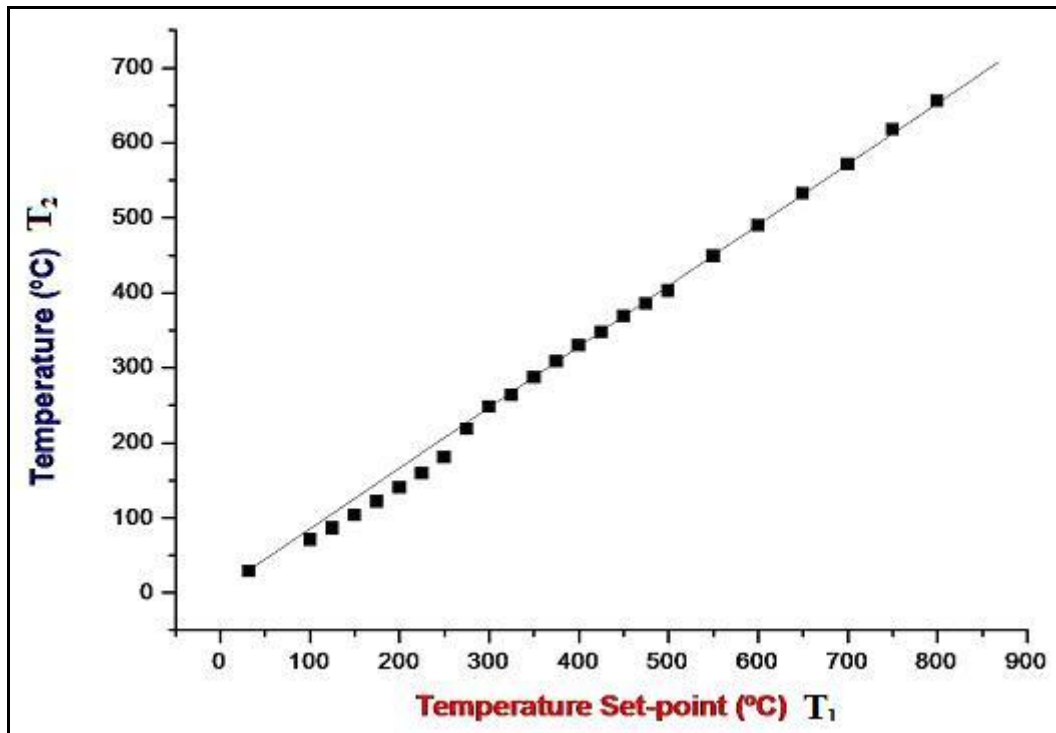


Figura 4.2. Calibratge del pirolitzador.

4.2. Piròlisi

La visualització del procés de piròlisi es va dur a terme amb la solució SSP10 i la solució estàndard. La solució SSP10 té un contingut reduït en fluor mentre que la estàndard conté els trifluoroacetats dels metalls Y, Ba i Cu en metanol. Els diferents substrats estudiats han sigut:

- Monocristalls de silici de 5x5x0,5 mm.
- Cinta Bruker 5x4 mm amb arquitectura CeO_2 (PLD) 20 nm/YSZ-IBAD 1,3 micres/Acer Inox. 150 micres.
- Monocristalls d'òxid de lantà de 5x5x0,5mm amb orientació (100).

A la Figura 4.3. es poden veure les dimensions del primer i tercer.

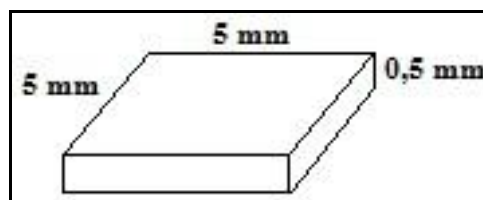


Figura 4.3. Dimensions dels monocristalls de LAO i Si

El procés es va enregistrar amb una càmera de vídeo digital des de la part superior per tal de poder obtenir diferents sèries de captures i el seu posterior anàlisi. Podem veure un dibuix esquemàtic del muntatge utilitzat a la Figura 4.4. Les condicions externes en que es trobava l'equip (temperatura, humitat) eren les de la sala on es realitzava l'experiment i no estaven controlades.

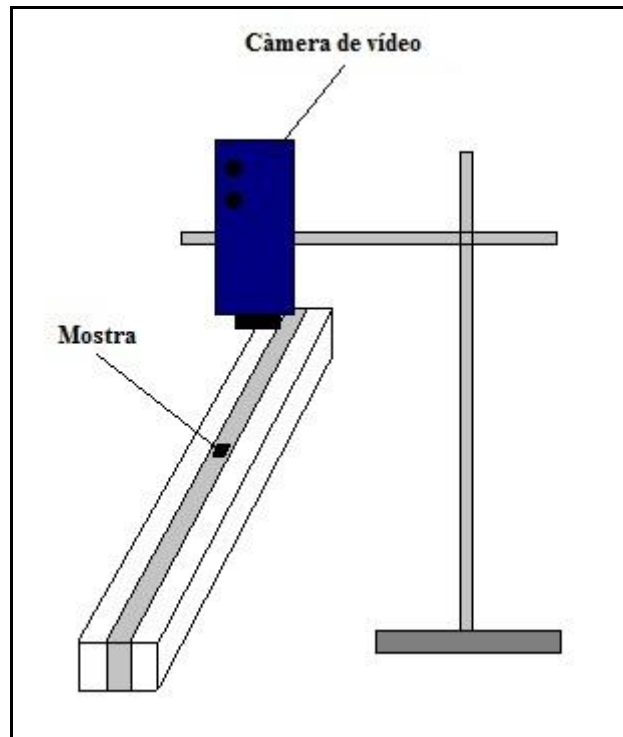


Figura 4.4. Muntatge utilitzat per enregistrar el procés de piròlisi

Per tal de poder modificar les condicions externes vàrem complementar el muntatge anterior amb una font d'aire que incidia directament a sobre de la mostra. Consistia en un tub de 6 mm de diàmetre pel qual fèiem passar una barreja similar a l'aire sec mitjançant el circuit de gasos de la planta pre-pilot, amb un 80% de N_2 i un 20% de O_2 . També es va emprar la mateixa composició de gas però saturat d'humitat fent circular el gas per dos bombollejadors amb aigua. El flux utilitzat va ser de 6 l/min, i la distància de la sortida del tub a la mostra era de 1 cm.

Un esquema del muntatge es pot veure a la Figura 4.5.

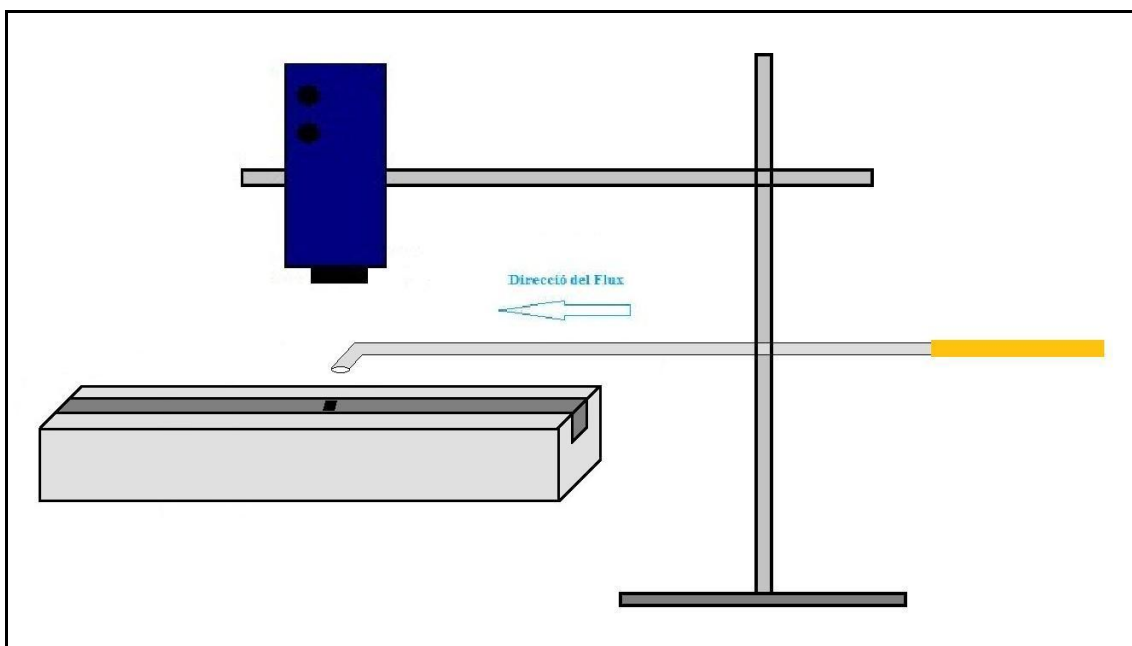


Figura 4.5. Esquema utilitzat per modificar la humitat en la piròlisi

A la sortida del tub vam mesurar puntualment un 81,4% d'humitat relativa (HR), enfront del 31,3% de la sala a la temperatura ambiental de 27,9 °C. La humitat a la sortida del tub no era del 100% ja que sempre hi ha una mescla amb el gas de l'habitació just a la sortida. En sortir a gran velocitat es produeixen turbulències que afavoreixen la mescla.

Una taula resum de les diferents mostres filmades i processades per tal de poder veure l'evolució durant la piròlisi mitjançant fotogrames es presenta a continuació, Taula 4.1.:

Mostra	Substrat	Solució	t _a (s)	Condicions de l'atmosfera	MO	Perf.	GADDS	SEM
1	Silici	Estàndard	1	Repòs	No	No	No	No
2	Silici	SSP10	1	Repòs	No	No	No	No
3	Silici	SSP10	0	Repòs	No	No	No	No
4	Silici	SSP10	0	Repòs	Sí	No	No	No
5	Silici	SSP10	4	Repòs	Sí	No	No	No
6	LAO	Estàndard	1	Repòs	Sí	No	No	No
7	LAO	SSP10	1	Repòs	Sí	No	No	No
8 (YR1)	LAO	SSP10	10	Repòs	Sí	Sí	No	No
9 (YR2)	LAO	SSP10	15	Repòs	Sí	Sí	No	No
10 (YR3)	LAO	SSP10	20	Repòs	No	Sí	No	No
11 (YR4)	LAO	SSP10	1	Aire humit	Sí	No	Sí	Sí
12	LAO	SSP10	1	Aire humit	Sí	No	No	No
13 (YR5)	LAO	SSP10	1	Aire sec	Sí	No	Sí	Sí
14	Cinta	SSP10	10	Repòs	Sí	No	No	No
15	Cinta	SSP10	15	Repòs	Sí	No	No	No
16	Cinta	SSP10	20	Repòs	Sí	No	No	No
17	Cinta/LAO	SSP10	10	Repòs	Sí	No	No	No

Taula 4.1. Resum de les diferents mostres estudiades

4.2.1 Deposició/Piròlisi silici

4.2.1.1. Fotogrames

4.2.1.1.1. Substrat: Silici, Solució: YBCO estàndard, Deposició: Spin Coating ($t_a=1s$) – Mostra 1

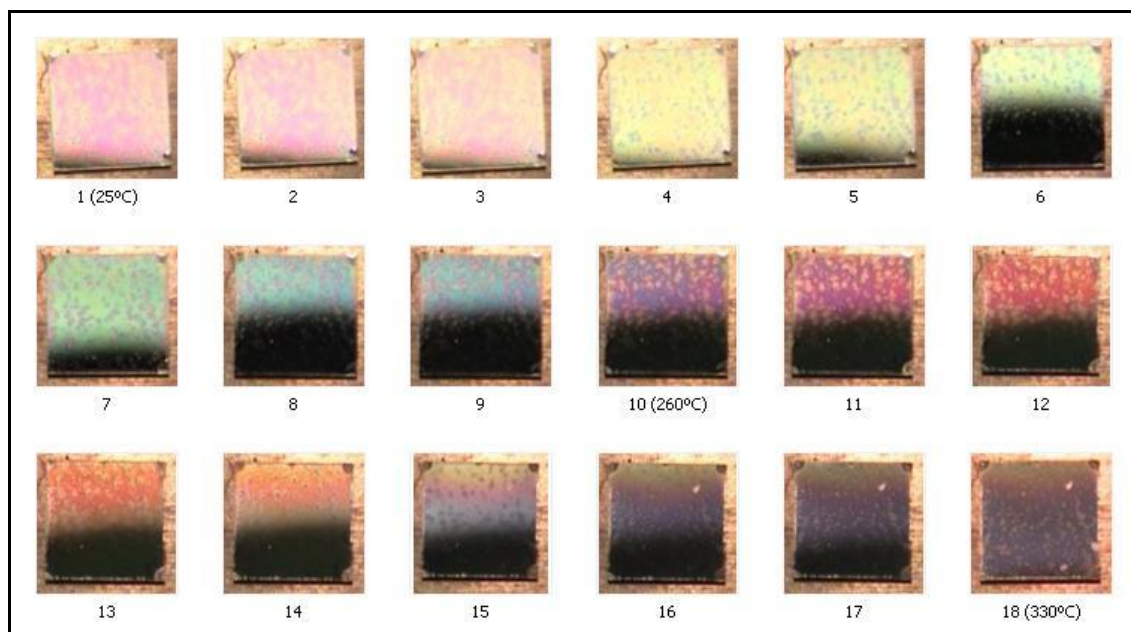


Figura 4.6. Substrat: Silici, Solució: YBCO estàndard, Deposició: Spin Coating ($t_a=1s$)

Aquesta és la primera seqüència de fotogrames obtinguda. En ella, com en les que introduïm a continuació, s'han escollit els fotogrames més representatius. Aquestes temperatures són les de set-point, és a dir, T_1 . En cas de comentar algun fotograma en concret s'especificarà la temperatura real, la de la superfície, a partir de la corba de calibratge.

En el fotograma 1 veiem com la solució de YBCO estàndard mulla el monocristall de silici de forma no massa uniforme (dewetting), això implica una diferència d'espessors de partida.

A mida que anem augmentant la temperatura observem una variació del color, passant inicialment d'un color rosat a un color groc verdós a partir del fotograma 4. Molt probablement la temperatura a que es produeix aquest primer canvi sigui de 150 °C, temperatura a la que hem fet l'assecat. Aquest canvi de color és degut a l'evaporació dels dissolvents de la solució, amb la conseqüent disminució d'espessor.

A partir de la captura 6 veiem mitja mostra de color negre, això es degut a la posició del focus de llum.

A mida que anem avançant el color es va aproximant més a un verd més intens, captura 7. Incrementant la temperatura passem a un color blau.

A 260 °C (200 °C reals) el color és violeta, captura 10. També es pot veure com les zones amb menys material mantenen un color més clar.

A partir d'aquí passem a un color vermellós, seguidament a un color taronja i finalment a una temperatura de 330 °C (280 °C reals) la mostra s'acaba enfosquint.

Passem correlativament per totes les longituds d'ona del espectre visible, en un cert moment evolucionem de la forma: groc, verd, blau, violet i vermell. Això es degut probablement als fenòmens d'interferència òptica degut a que la llum incident reflectida a la interfase aire-capa es solapa amb la llum reflectida a la interfase capa-substrate corresponent a la part refractada dins la capa. Aquesta situació es la que dona la gama de colors a les bombolles de sabó, per exemple. Les longituds d'ona que es destrueixen més per interferència a un determinat gruix de capa fan que la capa aparegui del color complementari. Així doncs a mesura que la capa es va encongint el color va passant progressivament per tot l'espectre del visible.

La interferència depèn de l'índex de refracció del medi, de l'angle d'incidència, de l'espessor de la capa (d , va variant a mida que la mostra es va pirolitzant) i de la longitud d'ona de la radiació incident.

Tindrem interferència constructiva si: $2n_{\text{capa}}d \cdot \cos \theta_2 = m\lambda$

Tindrem interferència destructiva si: $2n_{\text{capa}}d \cdot \cos \theta_2 = \left(m - \frac{1}{2}\right)\lambda$ [12]

A la Figura 4.7. es pot veure un dibuix esquemàtic de la refracció que pateix un raig de llum en travessar la capa dipositada. Els índex de refracció compleixen que $n_{\text{substrat}} > n_{\text{capa}} > n_{\text{aire}}$.

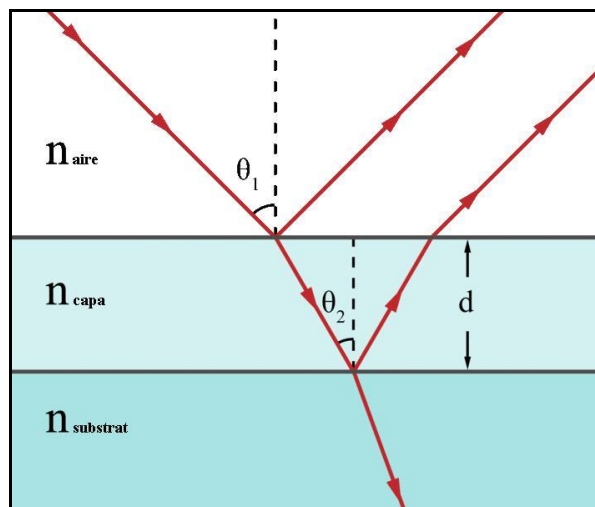


Figura 4.7. Difracció raig de llum en travessar la capa de recobriment i conseqüent interferència

Es destaca també que la capa sembla força transparent fins al 300°C (250 °C reals) aproximadament, moment en el que la transparència es redueix significativament, podent-se observar diferències de color fins aquesta temperatura. Això coincideix amb el moment en que la descomposició és més important, per anàlisi termogravimètrics fets al grup de recerca.

En aquest cas no s'observa la formació d'esquerdes (cracks).

4.2.1.1.2. Substrat: Silici, Solució: SSP10, Deposició: Spin-coating ($t_a = 1s$) – Mostra 2

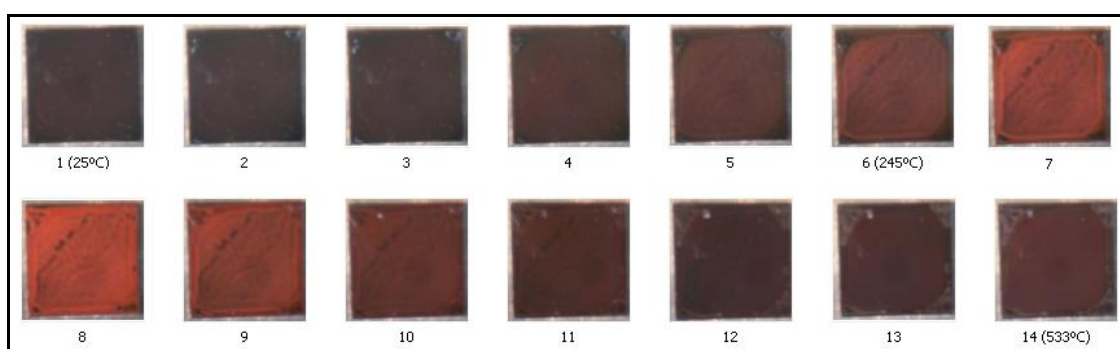


Figura 4.8. Substrat: Silici, Solució: SSP10, Deposició: Spin-coating ($t_a = 1s$)

En aquest cas, veiem com el canvi es comença a produir a partir del fotograma 4, temperatura que coincideix amb la d'assecatge, 150 °C.

Podem observar com a les cantonades la quantitat de material dipositat és superior a la resta de la mostra, degut a la tensió superficial i es per això que experimenta retraccions més grans.

En la captura 6, es fa evident que la deposició no és gaire homogènia, fa com una espècie d'ones .

A partir de la captura 7 veiem com la solució adquireix un color taronja molt intens, que sembla tenir un màxim sobre el fotograma 8. A partir d'aquí es va enfosquint fins arribar a la temperatura final de 533 °C (400 °C reals).

En la captura 12 es fa molt evident la contracció de la capa, essent tant gran que els vèrtex queden sense recobrint. Estem a una temperatura en superfície de 300 °C.

4.2.1.1.2.1. MO mostra 2

Un cop freda la mostra la observem amb el microscopi òptic.

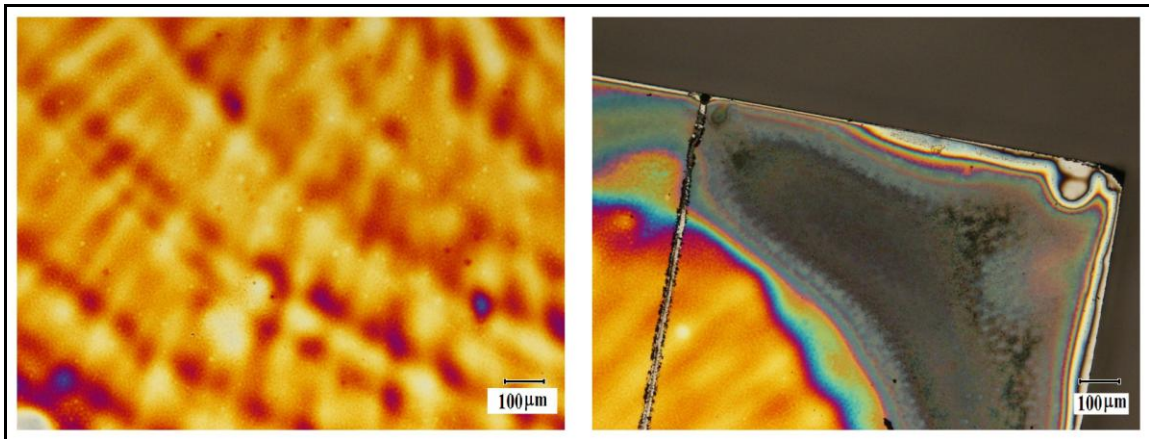


Figura 4.9. Microscopi òptic

D'aquestes primeres imatges de la Figura 4.9. s'observen anells concèntrics i ondulacions, amb una longitud d'ona entre 50 i 200 μm . Les cantonades presenten un aspecte diferent degut a l'acumulació de material.

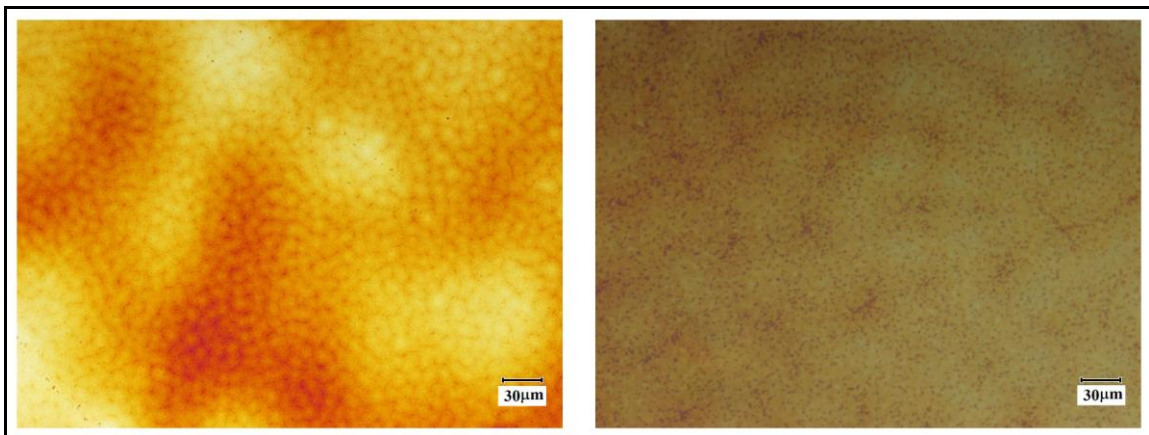


Figura 4.10. Microscopi òptic

En aquestes dues fotografies de la Figura 4.10. veiem que a dins de l'ondulació primària hi ha zones de diferent color, el que implica que hi ha diferents espessors. Es forma una estructura granulada amb grandària característica de 10 μm .

Si continuem apropant-nos veiem un puntejat molt inferior a una micra. No s'observen esquerdes.

4.2.1.1.3. Substrat: silici, Solució: SSP10, Deposició: DSC ($t_a = 0s$) – Mostres 3 i 4

En aquest cas varem dipositar la solució per Dinamic Spin Coating. Aquesta tècnica consisteix en dipositar la solució mentre el substrat gira en l'Spinner a 6000 rpm. En principi, aquest mètode permet estalviar volum de solució i pot millorar la mullabilitat de la superfície.

Mostra I

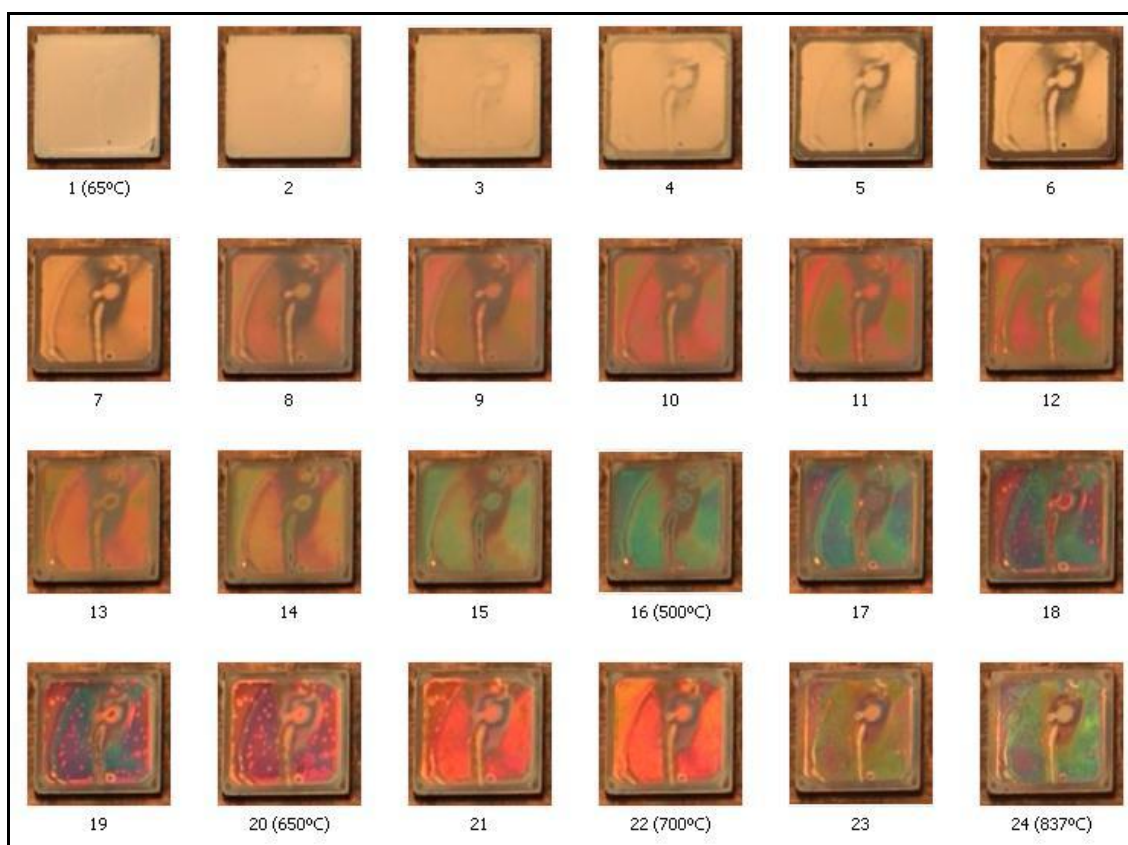


Figura 4.11. Substrat: silici, Solució: SSP10, Deposició: DSC ($t_a = 0s$) I

En aquest cas, la temperatura inicial és superior a la ambiental degut a que hem pirolitzat mostres just abans i no ha donat temps a refredar-se. La temperatura de 65 °C no influeix ja que l'assecatge s'ha fet a 150 °C, així fins que no superem aquesta temperatura els canvis són mínims.

En la primera captura es veu com hi ha més material acumulat en les vores del monocristall.

A mida que anem escalfant es fa visible una forma circular i una altre allargada, (captures de la 4 endavant).

Com en la primera mostra veiem com els colors van variant, des de un color vermellós, passant pel verd – blau, captura 16. Com en el cas de la mostra 2 també amb dissolució SSP10, l'aparició d'estries es evident des dels primers estadis de l'escalfament.

En aquest cas (mostra 3) vàrem seguir augmentant la temperatura fins arribar a 837 °C (730 °C reals segons el calibratge). Els colors segueixen evolucionant des del verd – blau, passant per un color taronja molt intens i finalment un altre cop verd.

Mostra II

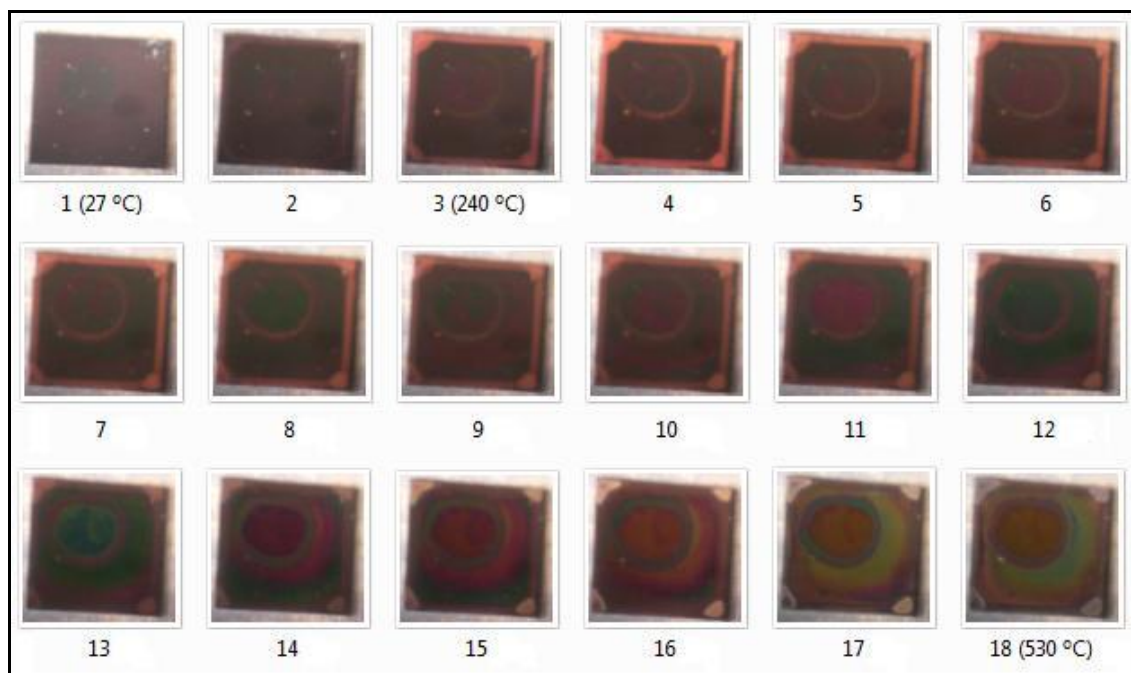


Figura 4.12. Substrat: silici, Solució: SSP10, Deposició: DSC ($t_a = 0s$) II

Com en els casos anteriors la major acumulació de material es produeix en les vores del monocristall.

Partim de temperatura ambient i veiem que a 240 °C (200°C reals) comença a aparèixer el característic color taronja en les vores.

La resta de la capa experimenta una sèrie de canvis d'espessor i en conseqüència una variació de colors similars a les descrites anteriorment.

En les últimes captures, en concret a partir de la 15, veiem com hi ha una retracció cap el centre de la mostra, quedant els vèrtex sense recobriment.

4.2.1.1.3.1. MO mostra 4

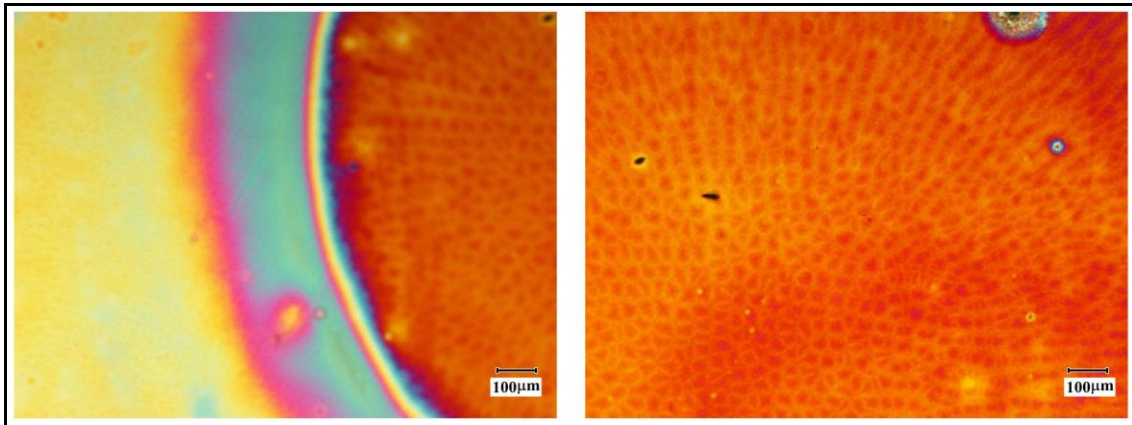


Figura 4.13. Imatges microscopi òptic

Les imatges de la Figura 4.13. obtingudes amb el microscopi òptic corresponents a la vorera i al centre de la zona circular que es pot apreciar a les captures.

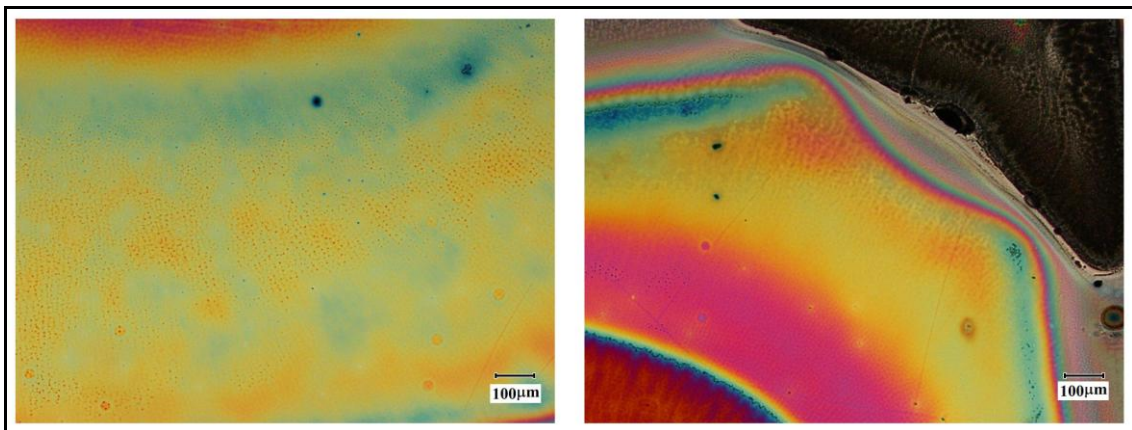


Figura 4.14. Imatges microscopi òptic

En la Figura 4.14., veiem com en la zona propera al vèrtex hi ha una variació molt gran de color i una certa retracció (imatge de la dreta). També es pot veure la formació de taques rodones de color taronja a sobre de les zones grogues amb una grandària aproximada de 5 µm (imatge de la dreta).

4.2.1.1.3. Substrat: silici, Solució: SSP10, Deposició: spin coating ($t_a = 4s$) – Mostra 5

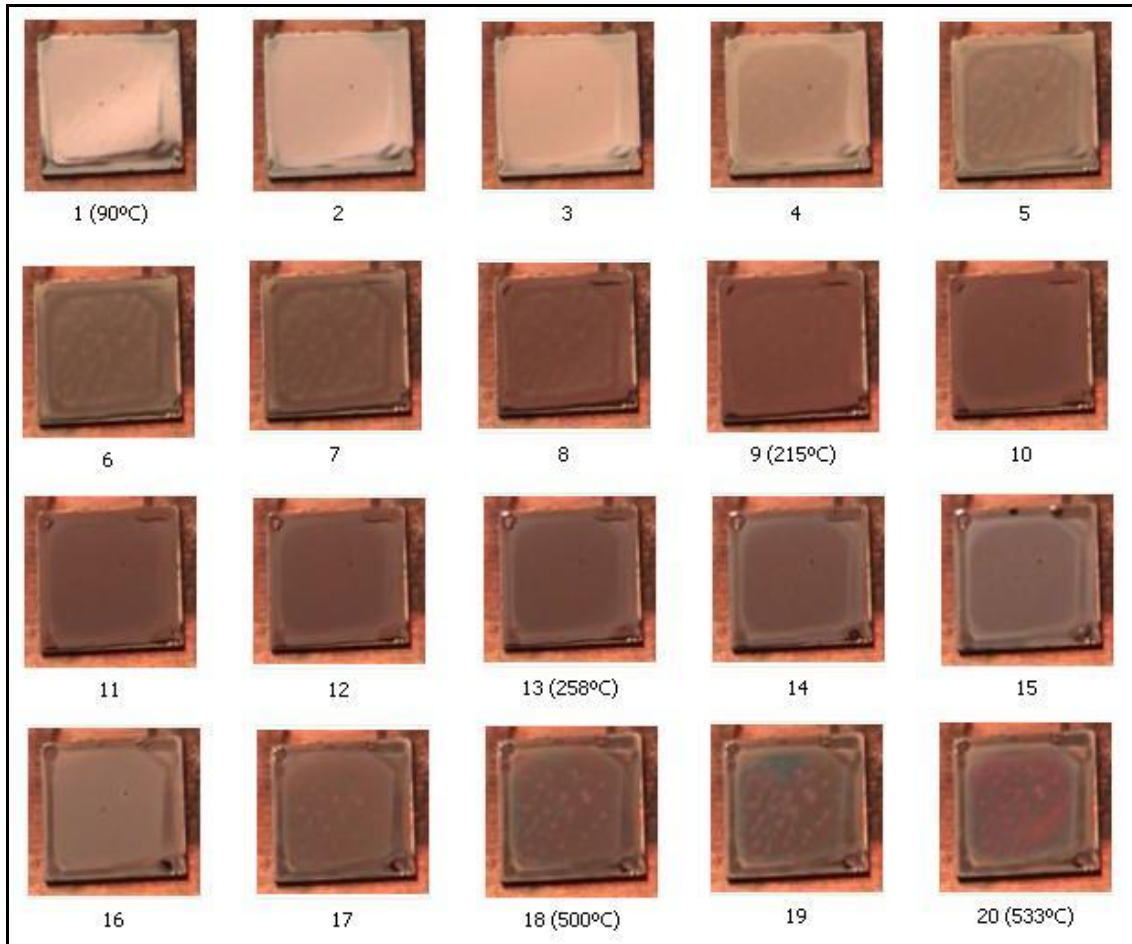


Figura 4.15. Substrat: silici, Solució: SSP10, Deposició: spin coating ($t_a = 4s$)

En aquest cas la quantitat de material dipositat és més gran que en els casos anteriors degut a que la rampa d'acceleració en aquest cas és de 4s.

Com en tots els casos, hi ha una acumulació de material en les cantonades i arestes, semblant encara major en els vèrtex.

A mida que anem escalfant i començant per a la captura 4, observem que apareix una estructura ondulada a l'interior. Es tracta probablement d'un comportament de relaxació de les tensions mecàniques per deformació de la capa.

El color taronja intens torna a posar-se de manifest passant per un màxim a la captura 9, on la capa esdevé pràcticament opaca, per tornar gradualment a una certa transparència en pujar la temperatura.

A mida que anem augmentant la temperatura continua la descomposició de la matèria orgànica per tant disminuint dràsticament d'espessor. La estructura ondulada és observable encara a temperatures més altes (captura 19).

4.2.1.1.4.1. MO mostra 5

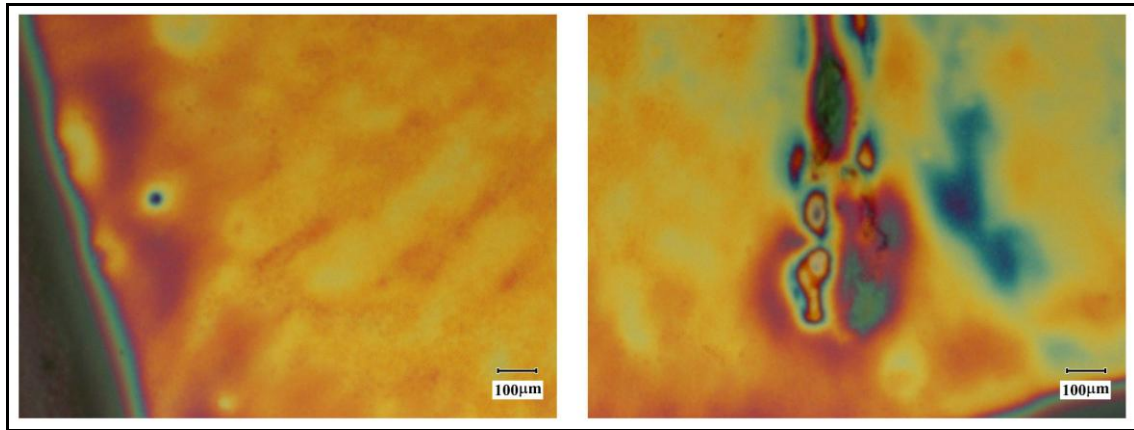


Figura 4.16. Imatges microscopi òptic

Amb el microscopi òptic, Figura 4.16, veiem una diferència de colors, el que ens indica una diferència d'espessors, imatge esquerra, agafada a prop de la vorera. En la imatge de la dreta veiem el que és una imperfecció del substrat de silici.

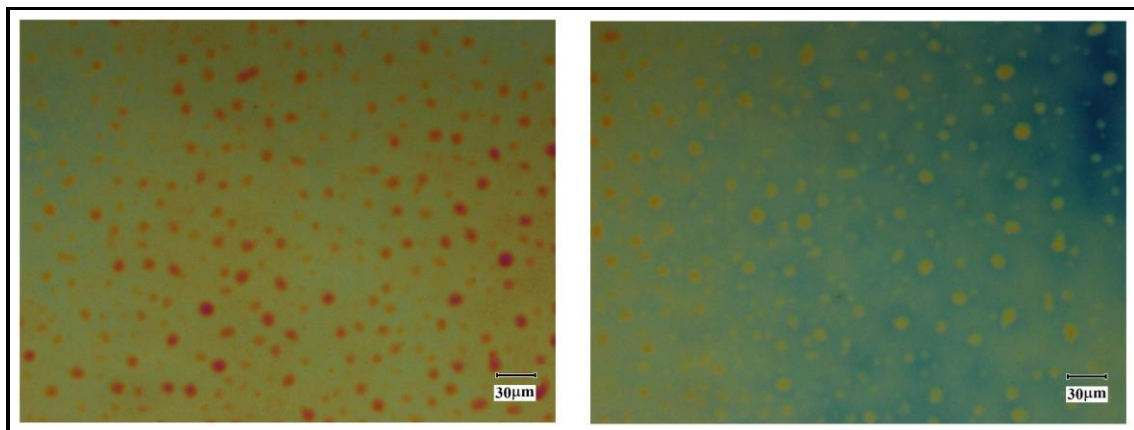


Figura 4.17. Imatges microscopi òptic

En aquestes dues imatges més ampliades, Figura., s'observa una dispersió de zones globulars d'un color diferent al fons d'unes 10 µm de diàmetre. En cap cas s'observa la formació d'esquerdes.

El substrat de silici ens ha permès validar aquesta tècnica d'observació. Hem pogut demostrar que variant les condicions de depòsit i/o solució podem percebre les diferents distribucions del material, inhomogeneïtats, etc. i en podem determinar la temperatura on succeeix. Així doncs hem estat capaços de desenvolupar una tècnica de visualització in-situ, que ens pot ser molt útil en l'estudi de la deposició, assecat i piròlisi de solucions metal·lòrgàniques.

4.2.2. Deposició/Piròlisi LAO

En aquest apartat hem realitzat una sèrie d'experiments similars als de l'apartat anterior, però fent ús de LAO com a substrat, que és el monocristall habitual on es realitzen els creixement d'YBCO i que ens serveix com a sistema model del creixement epitaxial.

4.2.2.1. Fotogrames

4.2.2.1.1. Substrat: LAO, Solució: YBCO Estàndard, Deposició: spin-coating ($t_a=1s$) – Mostra 6

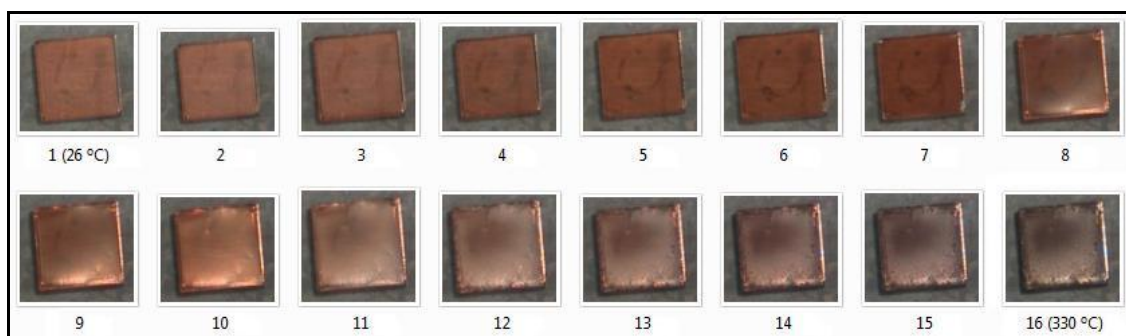


Figura 4.18. Substrat: LAO, Solució: YBCO Estàndard, Deposició: spin-coating ($t_a=1s$)

Hem començat dipositant solució de YBCO estàndard per Spin Coating, pre-escalfant 5 minuts a 150 °C, tot això a dins d'una atmosfera de nitrogen amb humitat inferior a al 5%. Aquesta etapa prèvia s'ha efectuat a un laboratori amb humitat i temperatura controlades.

El primer que veiem en aquesta seqüència és que la mullabilitat de l'YBCO estàndard a sobre del LAO és molt millor que no pas a sobre del silici monocristal·lí. No observem la heterogeneïtat del dipòsit de la mostra 1.

També observem que la solució és força transparent, perdent-se la transparència a mida que anem augmentant la temperatura.

Veiem que a partir de la captura 8 les vores adquireixen un intens color ataronjat.

A partir de la captura 12 la perifèria de la capa es degrada, potser per una rampa de temperatures massa gran (aproximadament 50 °C/min)

4.2.2.1.1.1. MO mostra 6

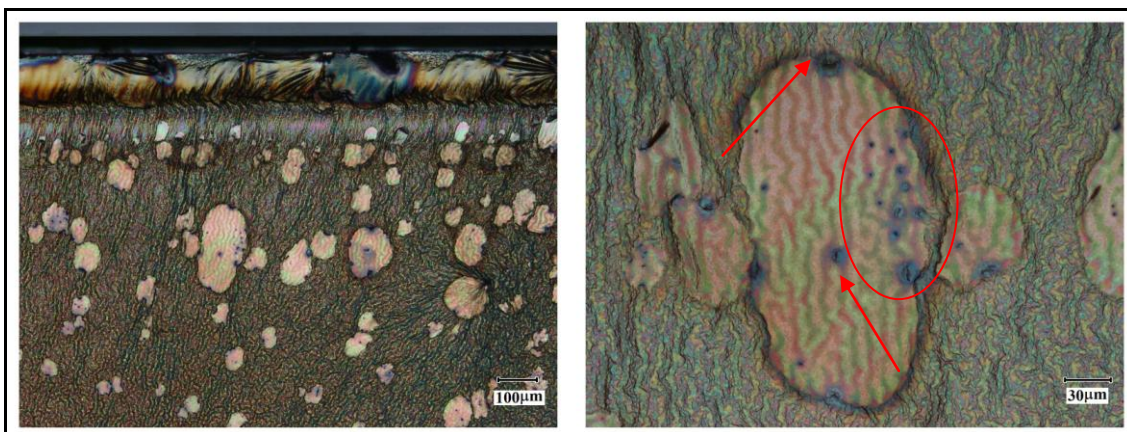


Figura 4.19. Imatges microscopi òptic

Un cop pirolitzada, les imatges de MO mostren que està corrugada o que presenta “buckling”. Això apareix habitualment com a mecanisme de relaxació mecànica quan les rampes d’escalfament o la humitat ambiental són massa altes. Les zones més brillants corresponen a zones més relaxades. De fet s’intueixen porus en aquestes zones, indicats amb fletxes a la imatge de la dreta.

Tanmateix, comprovem en la imatge de la Figura 4.19. l’acumulació de material en les vores.

4.2.2.1.2. Substrat: LAO, Solució: SSP10, Deposició: spin-coating ($t_a = 1s$) – Mostra 7

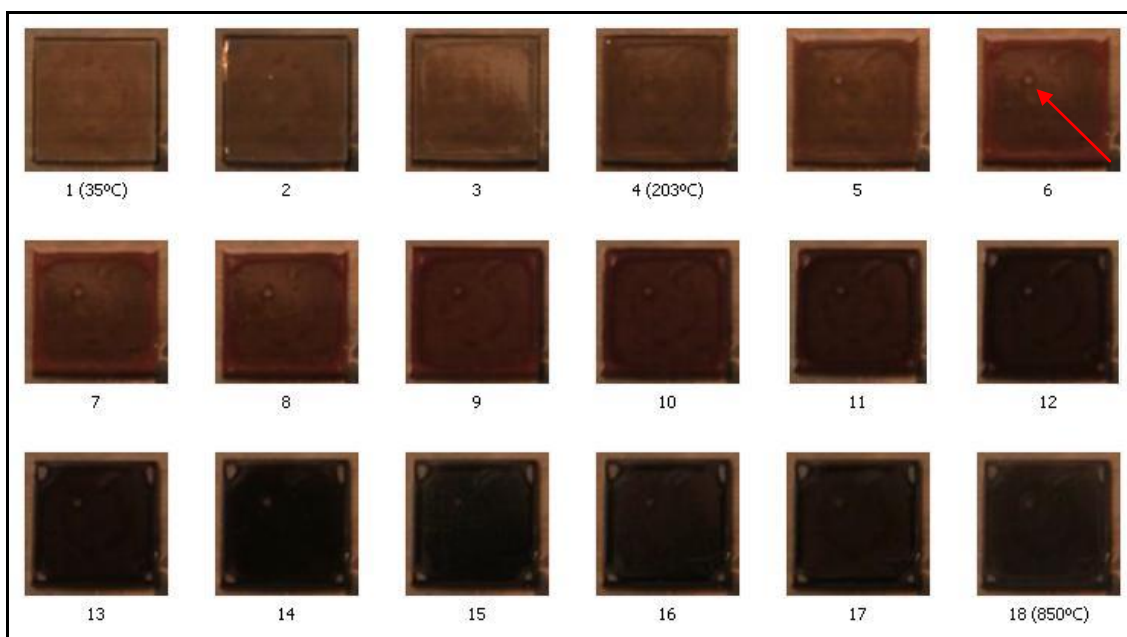


Figura 4.20. Substrat: LAO, Solució: SSP10, Deposició: spin-coating ($t_a = 1s$)

En aquesta mostra tornem a veure que la capa dipositada és força transparent i que com en tots els casos hi ha una acumulació de material en les vores.

La capa roman transparent fins a la temperatura aproximada d'uns 200 °C (captura 4), a partir d'aquí va perdent transparència fins que en la captura 10 tota la capa és d'un color marró-ataronjat.

En augmentar la temperatura la capa es va enfosquint i a la vegada pateix una retracció. S'observa la manca de recobriment en els vèrtex a partir de la captura 9, i es fa molt evident a partir de la 13.

Veiem l'aparició d'una zona circular no recoberta concretament a la captura 5. Aquesta es manté fins al final, captura 18.

En aquest cas hem arribat a uns 750 °C, segons calibratge, molt probablement l'YBCO ja ha començat a créixer. D'aquí el color gairebé negre de les últimes captures, per estar segur hauríem de mirar el diagrama de fases tenint en compte les condicions en que estem.

4.2.2.1.2.1. MO mostra 7

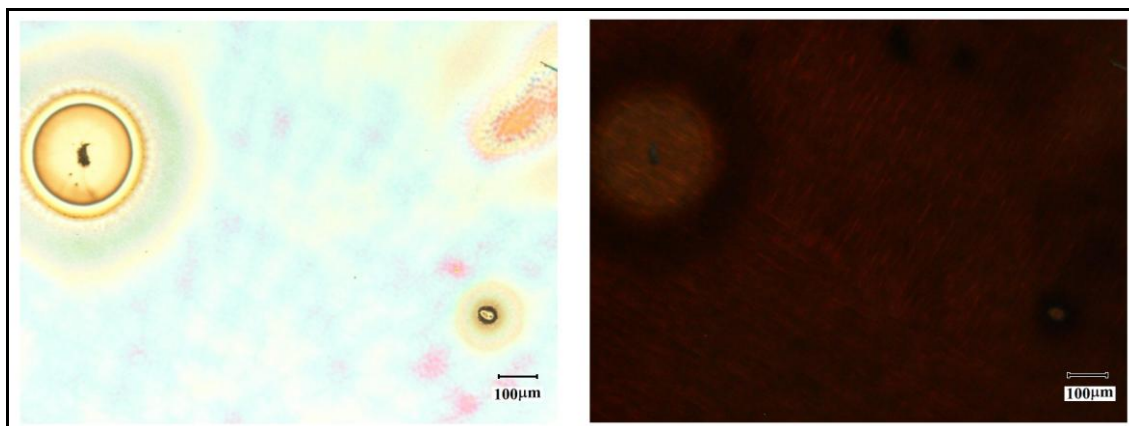


Figura 4.21. Imatges microscopi òptic

Observant amb el microscopi òptic la zona mal recoberta (indicada amb una fletxa vermella en la captura 6) veiem que hi ha una impuresa, imatge esquerra de la Figura.. En la imatge de la dreta, obtinguda per llum transmesa, comprovem que als voltants de la impuresa gairebé no hi ha material. La resta de la capa presenta una superfície molt homogènia.

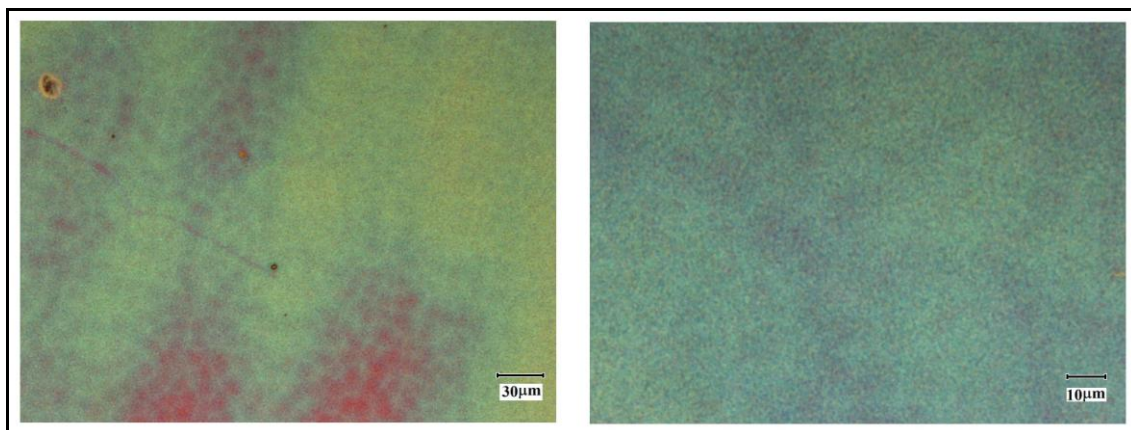


Figura 4.22. Imatges microscopi òptic

La resta de la capa observada a menor escala és bastant homogènia, Figura 4.22, amb zones on apareix una estructura “cel·lular” (en la imatge de l’esquerra de color vermell).

Un resultat important és el fet que no s’observen esquerdes.

En les següents 3 mostres hem anat augmentant els temps d’acceleració, per tal d’augmentar el gruix de la capa dipositada i estudiar així com evoluciona la capa durant la piròlisi. El temps per assolir les 6000 rpm han estat 10, 15 i 20s.

A la secció 9, que correspon a l’annex 3 detallem les perfilometries que hem realitzat a aquestes 3 mostres per tal de conèixer la rugositat de les capes així com els seus gruixos. aquest es detallen a l’annex 1.

Finalment aquestes mostres pirolitzades es varen sotmetre a creixement en el planta pre-pilot, per tal de poder mesurar la seva J_c .

4.2.2.1.3. Substrat: LAO, Solució: SSP10, Deposició: spin-coating ($t_a = 10s$) – Mostra 8

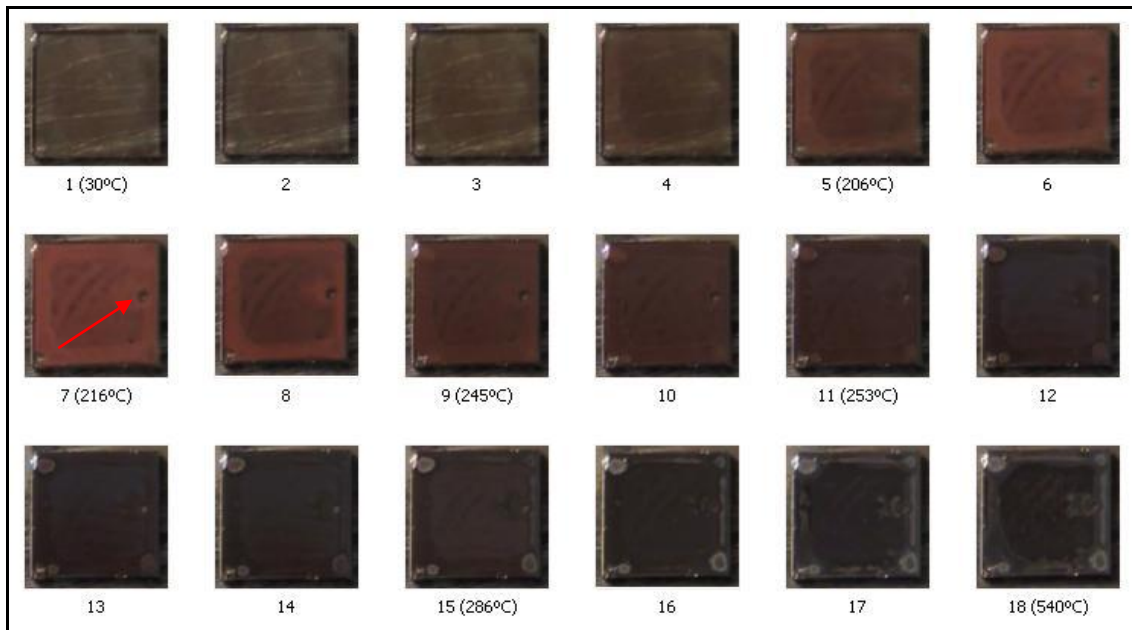


Figura 4.23. Substrat: LAO, Solució: SSP10, Deposició: spin-coating ($t_a = 10s$)

Observem que la capa dipositada i assecada és totalment transparent. A mida que ens apropem als 200 °C (captura 4 i en endavant), es va tornant més opac, donant un color ataronjat.

S'observa, com en els casos anteriors, que en les vores la quantitat de material és més gran que en el centre.

La imperfecció en forma de forat que veiem en les captures 5 i 6 a la dreta de la mostra es manté fins al final, s'indica amb una fletxa vermella en la captura 7.

Veiem també a partir de la captura 9 la formació en el vèrtex superior esquerra d'una bombolla, producte dels gasos generats durant la descomposició (recordem que en els vèrtex és on hi ha més quantitat de material). Aquesta bombolla es veu totalment rebentada en la captura 12. A mida que seguim augmentant la temperatura apareix una en cada vèrtex.

Observem rugositat deguda a la relaxació de la capa però en cap cas esquerdes.

4.2.2.1.3.1. MO mostra 8

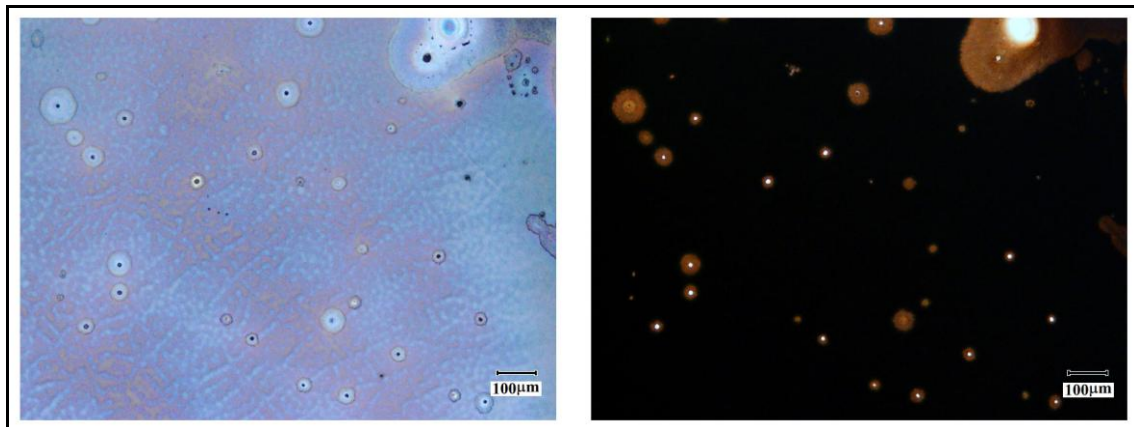


Figura 4.24. Imatges microscopi òptic

Microscòpicament és veu que hi ha una gran quantitat de cràters, com es pot veure a la Figura 4.24, dreta. L'aspecte de la capa no és el d'una capa plana si no que presenta ondulacions a diverses escales. Com la rampa d'escalfament és molt elevada (25 - 30 °C/min) en relació al temps necessari per a que els gasos surtin per difusió, es formen bosses microscòpiques entre el substrat i la capa. Quan la quantitat de gas té la pressió suficient es trenca donant lloc a forats, com es pot veure a la imatge de la dreta, obtinguda per transmissió, relaxant la capa circumdant, que apareix més llisa.

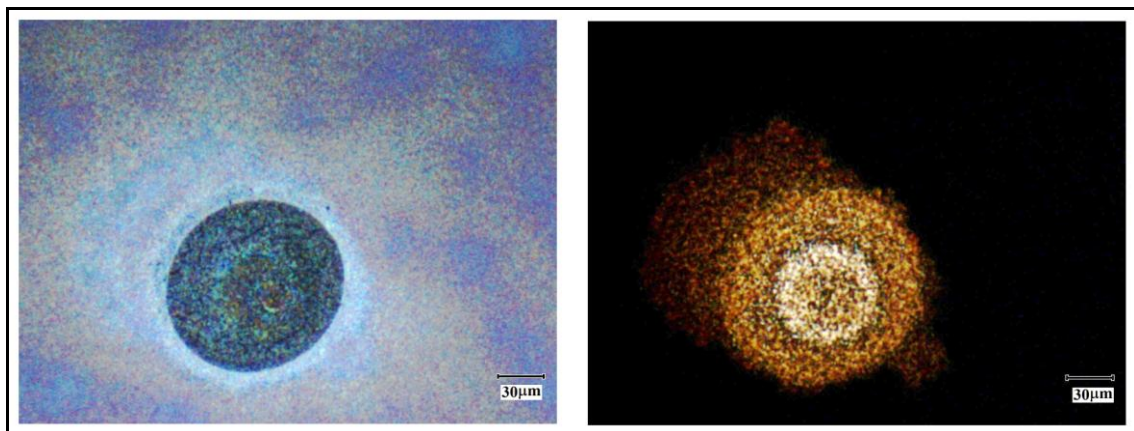


Figura 4.25. Imatges microscopi òptic

Si ens apropem a un d'aquests cràters, Figura 4.25, confirmem que no hi ha pràcticament material si comparem la imatge de la dreta i la esquerra, efectuades amb llum reflectida i transmesa, respectivament.

4.2.2.1.3.2. Perfilometria

Aquesta perfilometria correspon a la mostra 8. Un cop pirolitzada se li va realitzar la perfilometria.

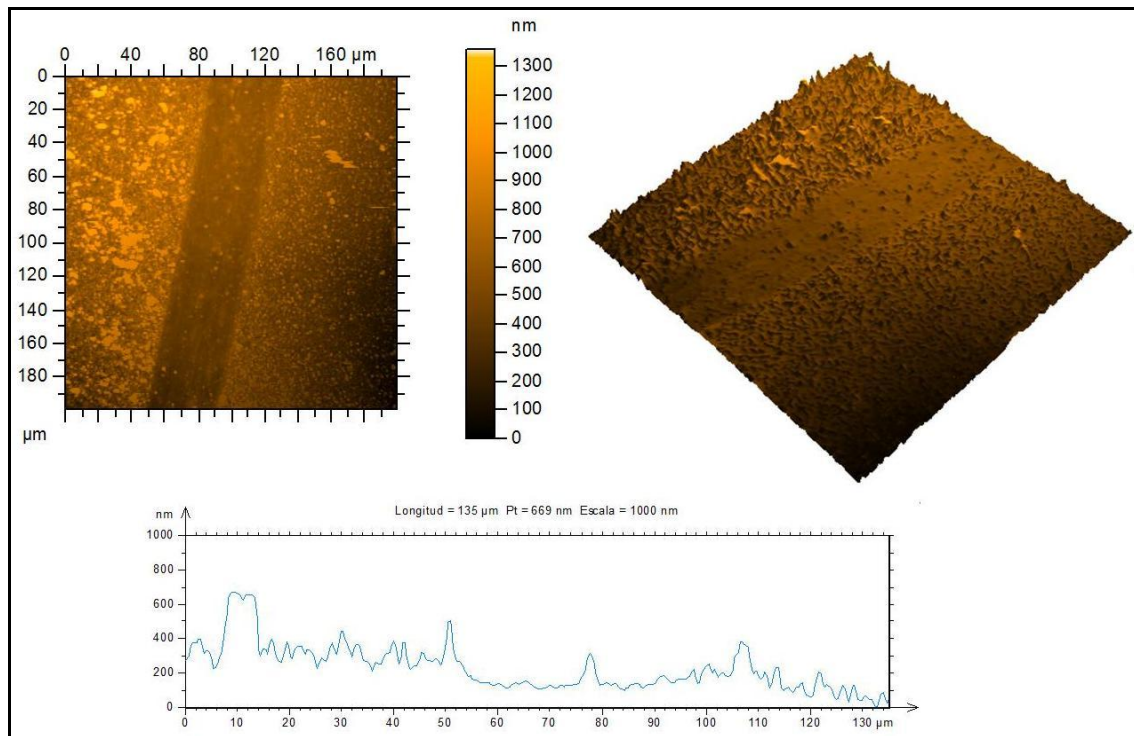


Figura 4.26. Perfilometria mostra 8

Espessor: $\Delta h = 230$ nm

$M_{77K} = 0,095$ emu

$J_c = 2,32 \cdot 10^6$ A/cm²

R = 8,84 Relació entre $J_c(5K)/J_c(77K)$ índex per avaluar si l'oxidació és acceptable.

Hem de comentar que aquesta perfilometria ens dóna un valor d'espessor per sota dels 350 nm típics que obtenim en mostres espinejades amb una rampa d'acceleració de 1 segon. Es pensa que es degut a la gran rugositat de la capa, que fa difícil establir una alçada per diferència de cotes. Per tant, la J_c estaria entre els 1,5 i 2,3 MA/cm² aprox.

4.2.2.1.4. Substrat: LAO, Solució: SSP10, Deposició: spin-coating ($t_a= 15s$) – Mostra 9

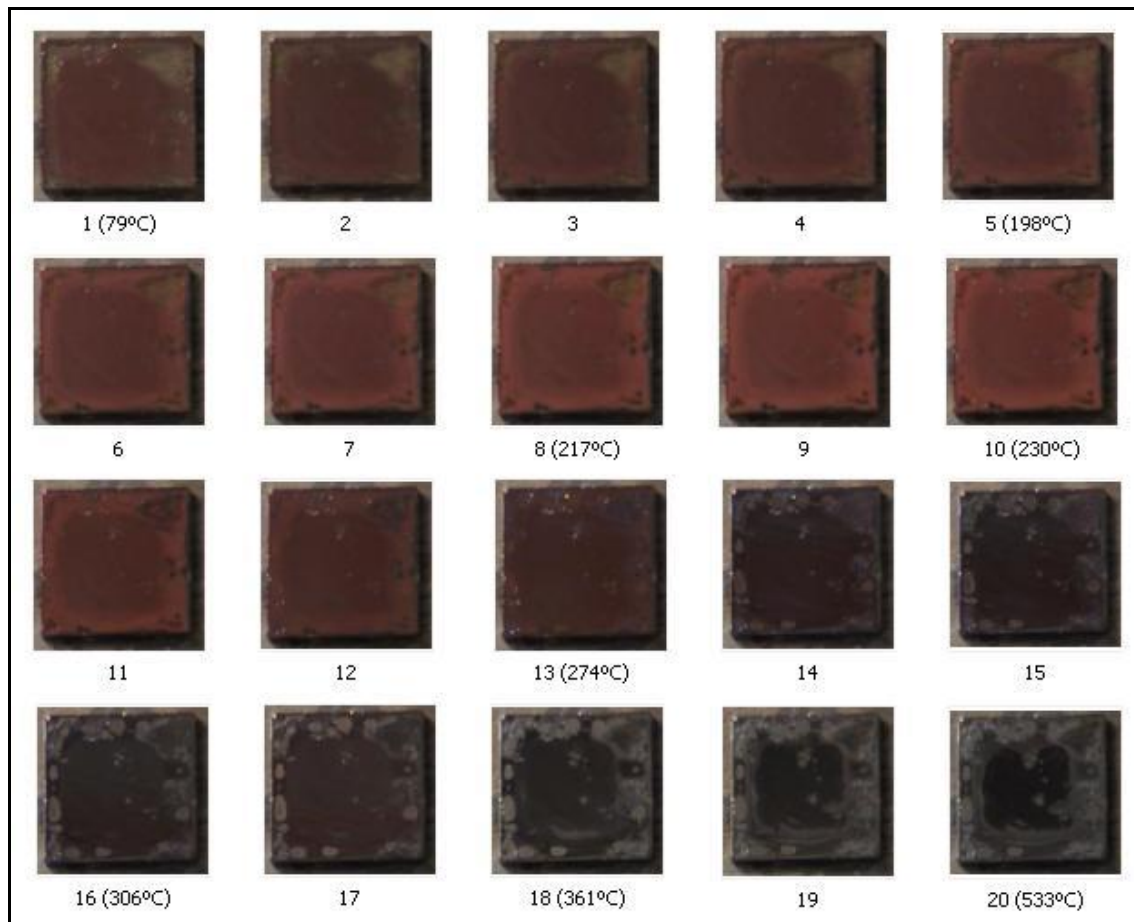


Figura 4.27. Substrat: LAO, Solució: SSP10, Deposició: spin-coating ($t_a= 15s$)

Veiem ja en la primera captura que el substrat no està uniformement dipositat.

En anar augmentant la temperatura observem com en els casos anteriors que a prop de 200 °C apareix el característic i intens color taronja, primer en les zones on hi més material, les vores.

A la captura 11 apareixen una sèrie de bombolles que amb la temperatura van creixent. Aquestes en esclatar deixen el substrat sense recobrir. Notem que la formació d'aquestes bombolles es localitza preferentment a la perifèria és a dir, on hi més quantitat de material. Val a dir que l'espessor d'aquesta capa en particular ha de ser força gran, donat que en aquest cas el temps d'acceleració ha estat de 15s.

En la última captura veiem que només queda recobert un zona central irregular que recorda la forma quadrada del monocristall d'uns 2 mm x 2 mm,

4.2.2.1.4.1. MO mostra 9

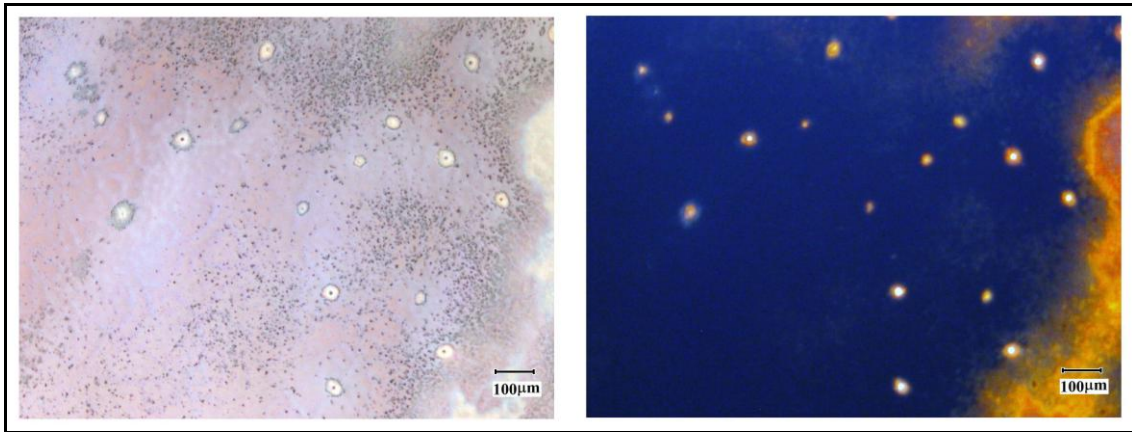


Figura 4.28. Microscopi òptic

En la Figura 4.28. s'observa una gran quantitat de microcràters (porus) i una sèrie de cràters més grans, envoltada per zones sense microcràters. Aquestes imatges s'han pres a la zona central de la mostra.

Si observem la capa per transmissió, imatge de la dreta, veiem com la llum travessa els cràters.

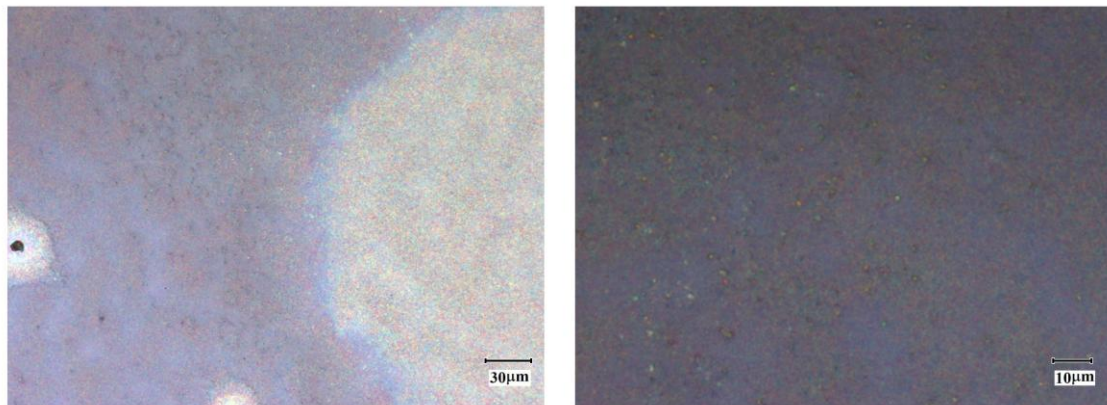


Figura 4.29. Microscopi òptic

Si continuem apropant-nos veiem que als voltants del cràter la capa apareix més llisa.

4.2.2.1.4.2. Perfilometria

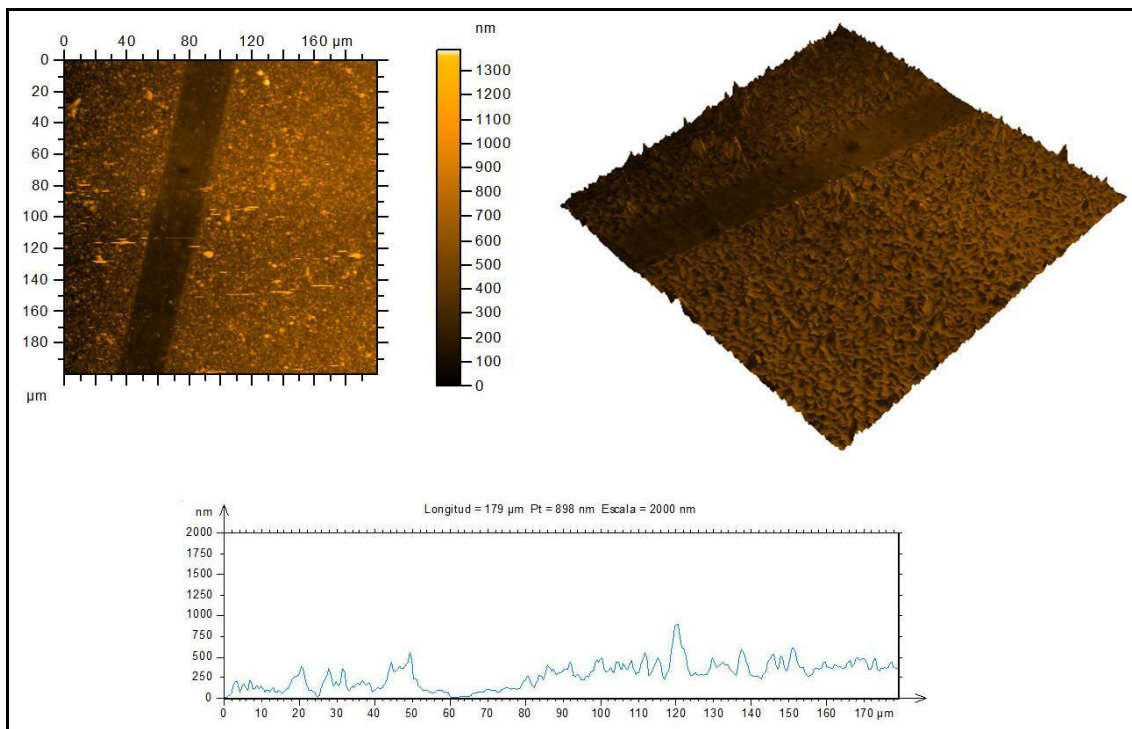


Figura 4.30. Perfilometria mostra 9

Espessor: $\Delta h = 210$ nm

$M_{77K} = 0,047$ emu

$J_c = 1,26 \cdot 10^6$ A/cm²

R = 8,49 Relació entre $J_c(5K)/J_c(77K)$ índex per avaluar si l'oxidació és acceptable.

Com en el cas anterior l'espessor és anormalment baix, en mostres espinejades amb una rampa de 1 segon s'aconsegueixen espessors de 350 nm, degut probablement a l'alta rugositat de la superfície. En aquest cas la rampa d'acceleració ha estat de 15 segons. Per tant, s'estima la J_c entre 0,75 i 1,2 MA/cm².

4.2.2.1.5. Substrat: LAO, Solució: SSP10, Deposició: spin-coating ($t_a= 20s$) – Mostra 10

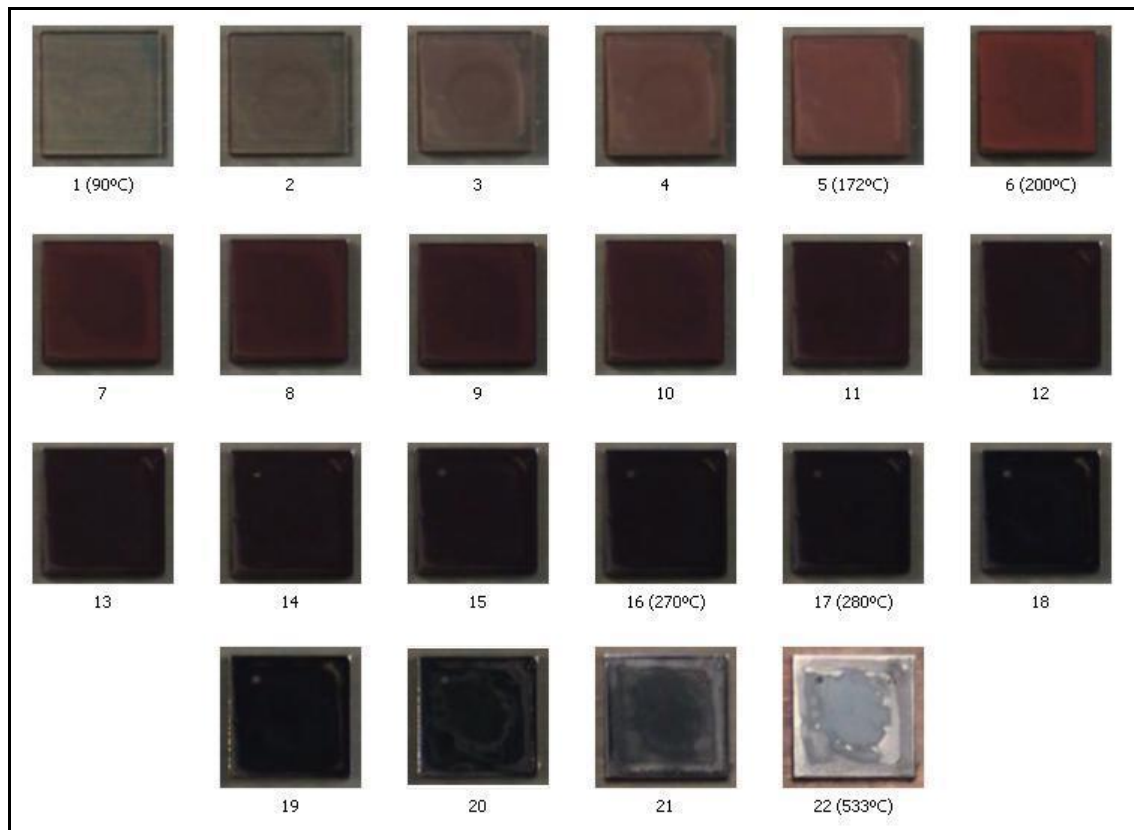


Figura 4.31. Substrat: LAO, Solució: SSP10, Deposició: spin-coating ($t_a= 20s$)

A una temperatura d'uns 160 °C comença a aparèixer el color taronja (captura 4) i passant per un màxim de color sobre 200 °C , on la mostra apareix molt opaca.

En anar augmentant la temperatura la capa es va enfosquint gradualment fins adquirir una coloració negra.

En les captures 10 i 11 comença a aparèixer una esquerdada en el vèrtex superior dret que va creixent a mida que avancem. En la captura 19 ja ha recorregut tota la vora dreta de dalt a baix. Avançant veiem que continua creixent fins finalment envolta tota la mostra. En la captura 22 veiem com tot el material ha saltat i com en el cas anterior ens queda una forma irregular d'uns 2 mm x 2 mm.

4.2.2.1.5.1. Perfilometria

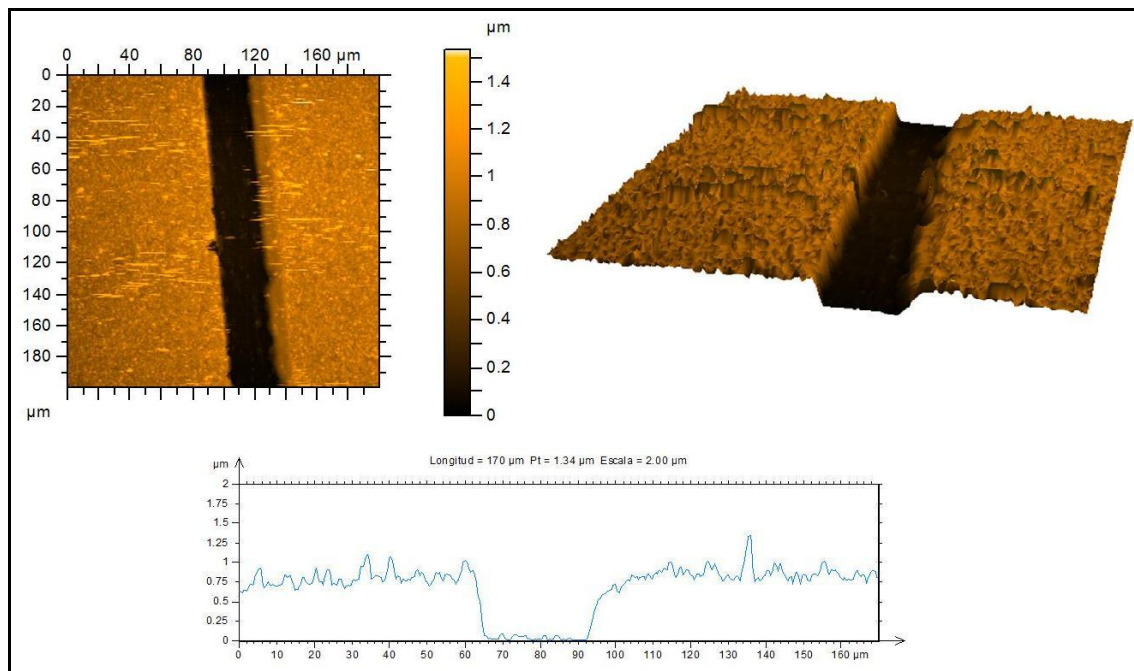


Figura 4.32. Perfilometria mostra 10

Espessor: $\Delta h = 805 \text{ nm}$

$M_{77K} = 0,710 \text{ emu}$

$J_c = 6,00 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$

$R = 8,27$ Relació entre $J_c(5K)/J_c(77K)$ índex per avaluar si l'oxidació és acceptable.

En aquest cas obtenim un espessor molt més gran que en els altres dos casos. Aquest espessor és lògic degut al gran temps de la rampa d'acceleració utilitzat en l'spinner, 20 segons. L'alta rugositat encara és present però el seu impacte en la mesura és menor donat l'alt valor de l'espessor.

La perfilometria ha esta realitzada en el centre de la mostra.

En les següents 3 mostres fem ús de la font d'aire sintètic descrita en l'apartat 4.2. Piròlisi. Ara el sistema es pirolitza amb un corrent gasós, a diferència del casos anteriors, on no injectem gas. La situació ara s'aproxima a la que trobem al procés al laboratori quan es pirolitza en un forn tubular dins un tub de quars amb flux de gas, tot i que la dinàmica de gasos és diferent ja que es tracta d'un sistema obert a la atmosfera.

En el primer cas, utilitzem un flux d'aire humit. La humitat just a la sortida del tub és d'un 81,4%. Amb aquestes condicions es van preparar un total de dues mostres.

En canvi, en el segon cas l'aire utilitzat és sec.

Es tracta de veure quina influència té la saturació d'aigua de l'atmosfera en el procés de piròlisi.

4.2.2.1.6. Substrat: LAO, Solució: SSP10, Deposició: spin-coating ($t_a = 1s$) amb flux d'aire saturat amb H_2O (YR4) – Mostra 11

Mostra I

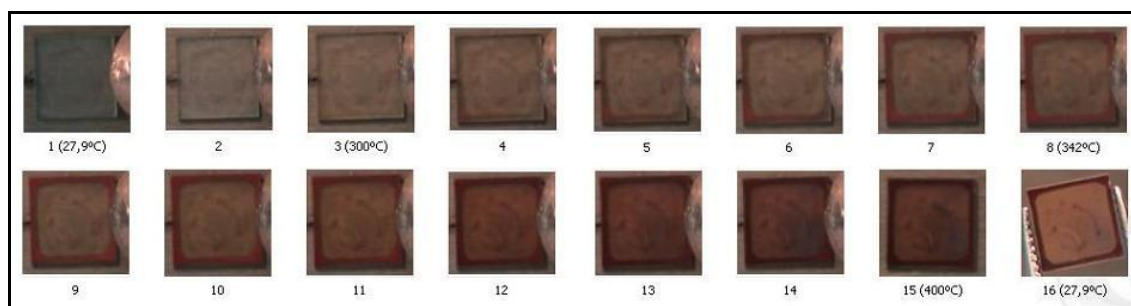


Figura 4.33. Substrat: LAO, Solució: SSP10, Deposició: spin-coating ($t_a = 1s$) amb flux d'aire saturat amb H_2O

En la primera captura observem al costat dret una part del tub metàl·lic utilitzat per injectar l'aire, en aquest cas saturat amb aigua.

A mida que anem augmentant la temperatura, comença a aparèixer el color taronja característic, però en aquest cas a la part esquerra del monocristall que és la més allunyada de la font d'aire. Observem també que la temperatura en que comença a adquirir la capa el color taronja és molt superior que en els altres casos (300 °C aproximadament, captura 5), gairebé uns 100 °C. Això es degut a que l'aire que surt de la font està a temperatura ambient, i va refredant la superfície del monocristall. El termoparell està a la part de sota, així que la temperatura a que es troba la superfície del monocristall és uns 100 °C inferior al cas anterior.

En aquest cas es fa evident també que hi ha una gran acumulació de material en totes les vores.

En aquest cas, hem arribat a una temperatura d'uns 300 °C en la superfície del monocristall, per tant hem realitzat una mitja piròlisi.

En refredar la mostra i mirant-la a contrallum veiem com es manté el color taronja fosc en les vores.

No s'observa cap tipus d'esquerda o zona mal recoberta. Les dues marques que s'observen en la captura 16, corresponen a solució en la part de sota del monocristall.

4.2.2.1.6.1. MO mostra 11

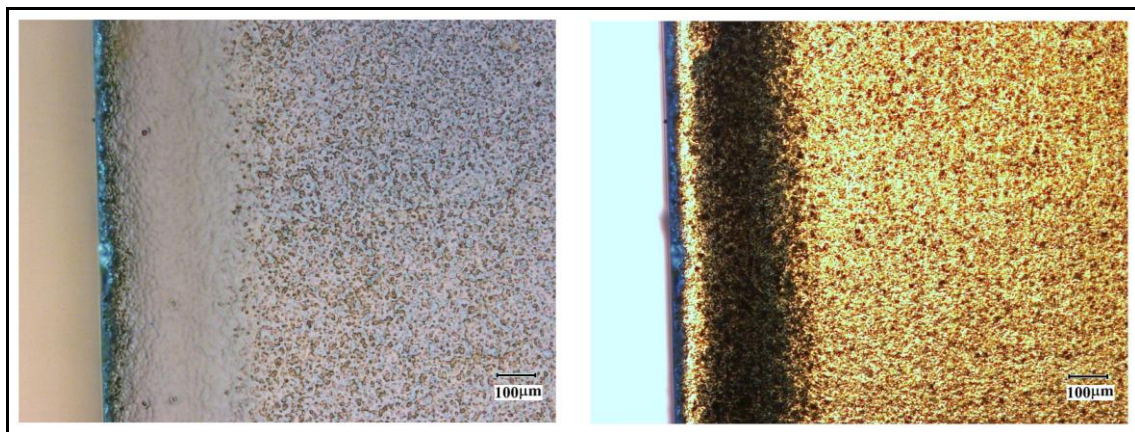


Figura 4.34. Microscopi òptic

En la Figura 4.34. tenim dues fotografies de la vora de la mostra, una obtinguda per reflexió i l'altra per transmissió. Com es general, es fa evident l'acumulació de material al voltant de tot el monocristall.

D'altra banda, la resta de la capa presenta un recobriment força homogeni.

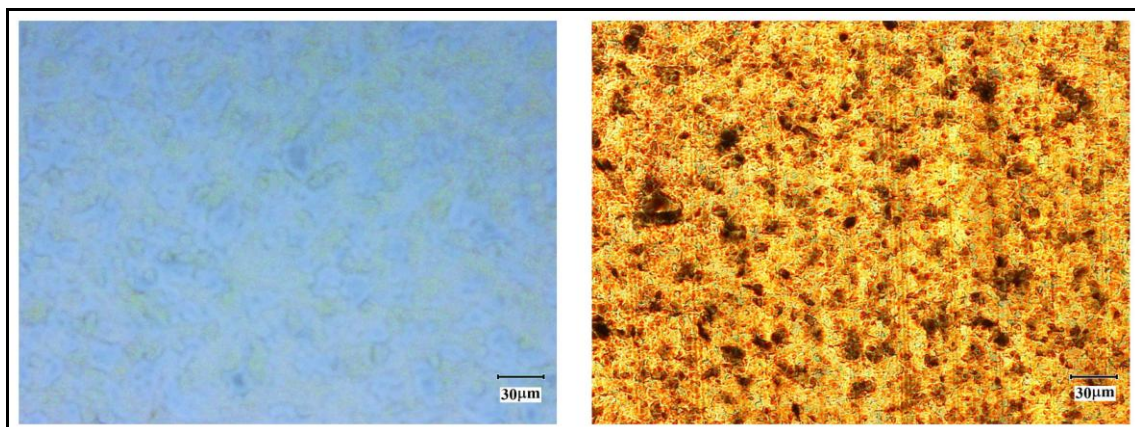


Figura 4.35. Microscopi òptic

Si ens apropem més, Figura 4.35., veiem com hi ha una estructura en cèl·lules en la imatge esquerra de tonalitat blava.

Per transmissió, imatge dreta, comprovem com hi ha diferències d'espessor.

4.2.2.1.7. Substrat: LAO, Solució: SSP10, Deposició: spin-coating ($t_a = 1s$) amb flux d'aire saturat amb H_2O – Mostra 12

Mostra II

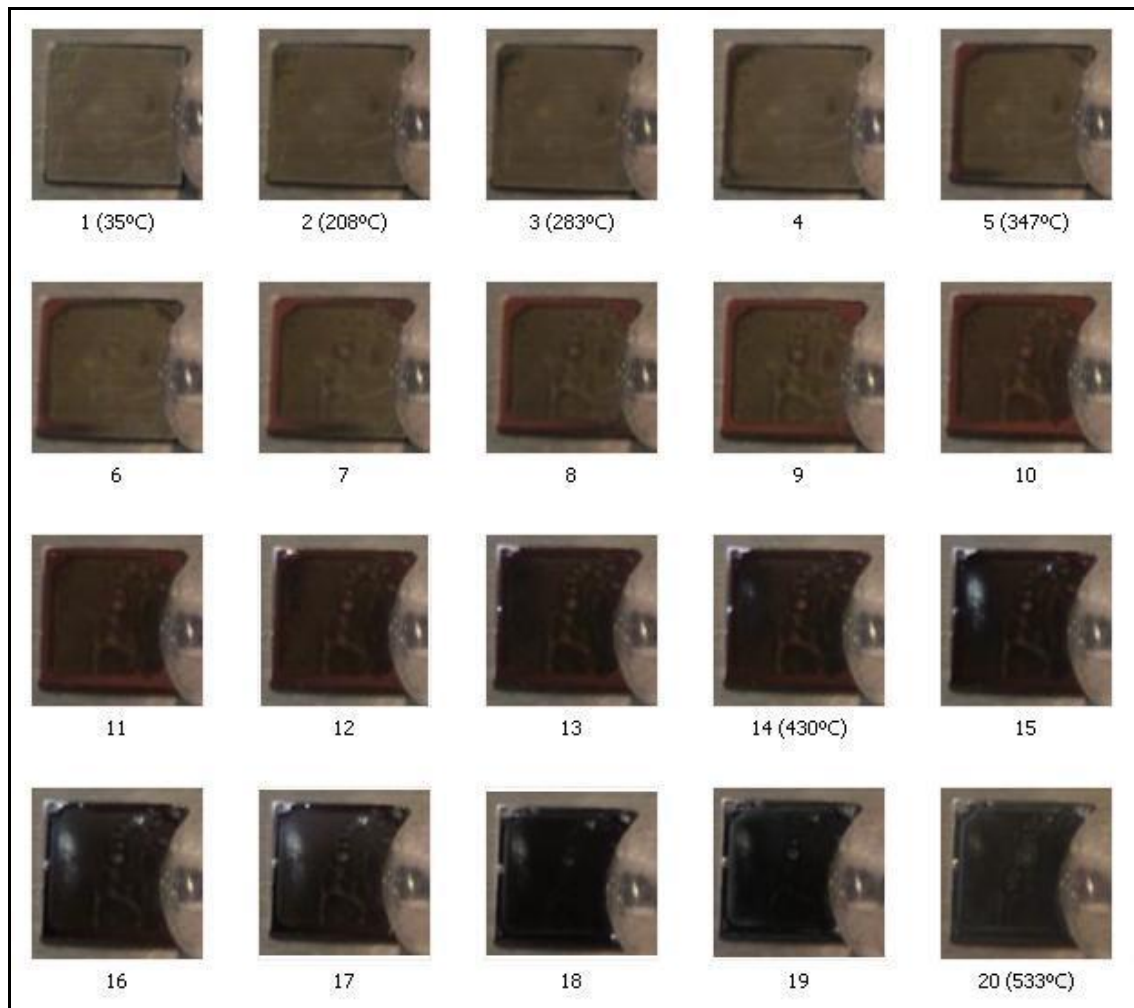


Figura 4.36. Substrat: LAO, Solució: SSP10, Deposició: spin-coating ($t_a = 1s$) amb flux d'aire saturat amb H_2O

Aquest experiment és una replica de l'anterior, mostra I, però en aquest cas arribem a una temperatura superior. Com abans necessitem més temperatura de la cinta calefactora per assolir certa temperatura a la superfície del monocristall degut al flux d'aire fred que incideix a sobre de la mostra.

Observem que a mida que anem avançant la capa es va enfosquint i comencen a aparèixer una sèrie de macroporus i dues esquerdes, captures 8 i 9.

4.2.2.1.8. Substrat: LAO, Solució: SSP10, Deposició: spin-coating ($t_a = 1s$) amb flux d'aire sec (YR5) – Mostra 13

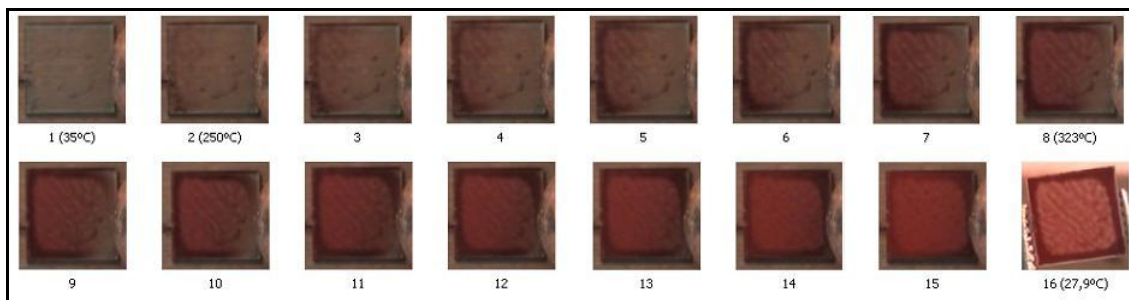


Figura 4.37. Substrat: LAO, Solució: SSP10, Deposició: spin-coating ($t_a = 1s$) amb flux d'aire sec

Quan el corrent d'aire sintètic és sec, es repeteix el mateix que en les dues mostres anteriors, aparició del color taronja de la capa en la part més allunyada del tub, cordó de més material en les vores del monocristall, etc.

La principal diferencia observada és que la zona central amb més menys material adquireix un color taronja molt més intens que abans i un grau d'opacitat superior. També s'observa a contrallum un cop escalfat (captura 16,), que en el quadrat envoltat pel cordó amb més material apareixen una espècie d'ondulacions.

Com en al cas anterior no hem acabat de pirolitzar la mostra, la temperatura final assolida va ser de 530 °C en el termoparell de control, però que amb el flux d'aire i els resultats de la corba de calibratge ens trobàvem a una temperatura molt per sota a la superfície del monocristall.

4.2.2.1.8.1. MO mostra 13

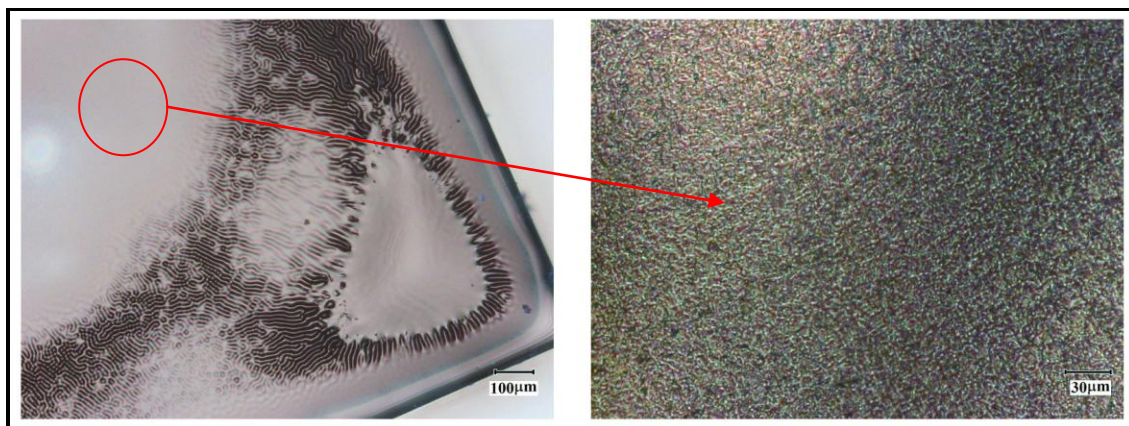


Figura 4.38. Microscopi òptic

En la Figura. observem el començament de la formació d'arrugues produïdes per les tensions generades per les zones amb més material, com son els vèrtex i les vores.

La resta de capa, zona central de la mostra, es pot veure a la part superior esquerra de la imatge de la Figura 4.38. esquerra, presenta un aspecte molt homogeni, això és degut a que resta encara la descomposició no s'ha completat. De fet, la textura és tova.

A menor escala la capa presenta una estructura granular i molt homogènia.

4.2.3. Deposició/Piròlisi cinta Bruker

Les mostres que presentem a continuació s'han fet amb temps d'acceleració de 10, 15 i 20s, per la qual cosa les capes tenen cada cop un gruix cada cop més gran.

Els fragments de cinta tenen unes dimensions aproximades de 5 mm x 4mm.

4.2.3.1. Fotogrames

4.2.3.1.1. Substrat: Cinta Bruker, Solució: SSP10, Deposició: spin-coating ($t_a = 10s$) – Mostra 14

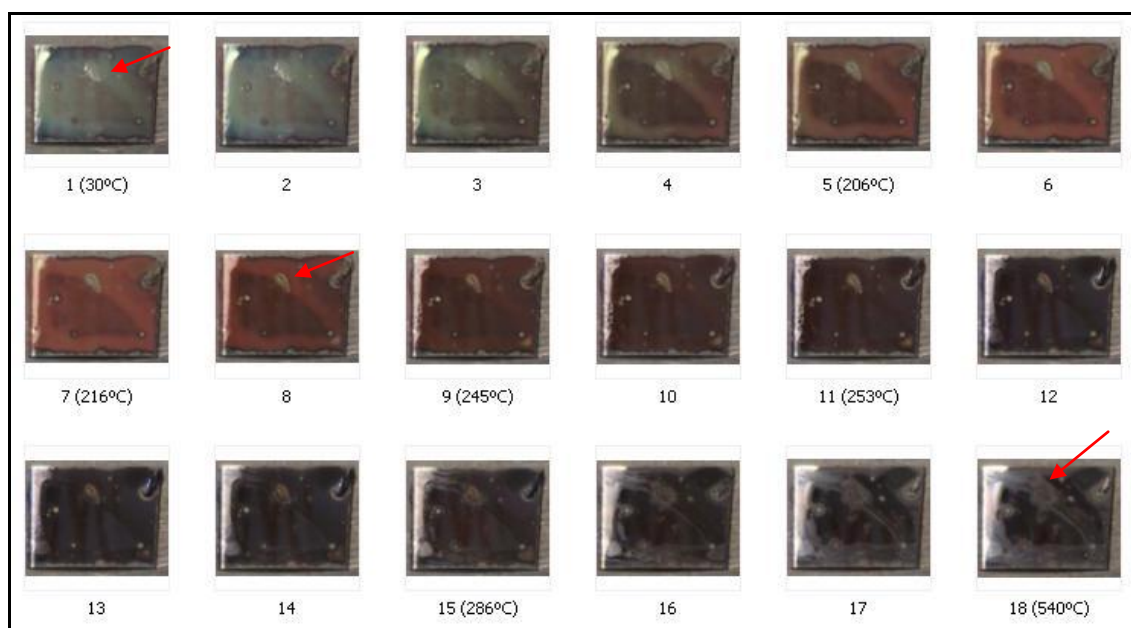


Figura 4.39. Substrat: Cinta Bruker, Solució: SSP10, Deposició: spin-coating ($t_a = 10s$)

Es veu en la primera captura que el recobriment no és massa homogeni ja que s'hi observen forats i tonalitats diferents a la capa.

A mida que anem escalfant veiem com apareix una zona més fosca amb forma de triangle rectangle.

En el que ve a ser la hipotenusa d'aquest triangle hi ha un defecte que acabarà donant lloc a una zona sense recobriment, està indicat per una fletxa vermella, així com una esquerra que dividirà la mostra en dues parts.

Com en els casos anteriors el recobriment agafa un color taronja intens a mida que ens apropem als 200 °C, per després enfosquir-se paulatinament.

4.2.3.1.1.1. MO mostra 14



Figura 4.40. Microscopi òptic

En les dues imatges de la Figura 4.40. veiem que a part de l'aparició de cràters i del gran número de defectes, hi ha zones on la capa té un aspecte similar al de les mostres obtingudes fent ús de monocristalls de LAO.

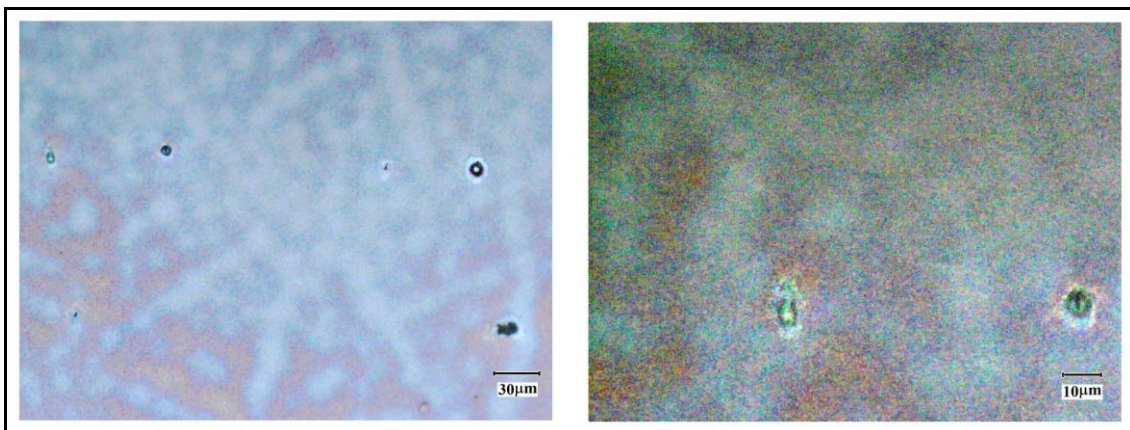


Figura 4.41. Microscopi òptic

A major magnificació (Figura 4.41.), podem veure la típica estructura granulada, amb grandària característica de 10 µm.

**4.2.3.1.2. Substrat: Cinta Bruker, Solució: SSP10, Deposició: spin-coating ($t_a = 15s$)
– Mostra 15**

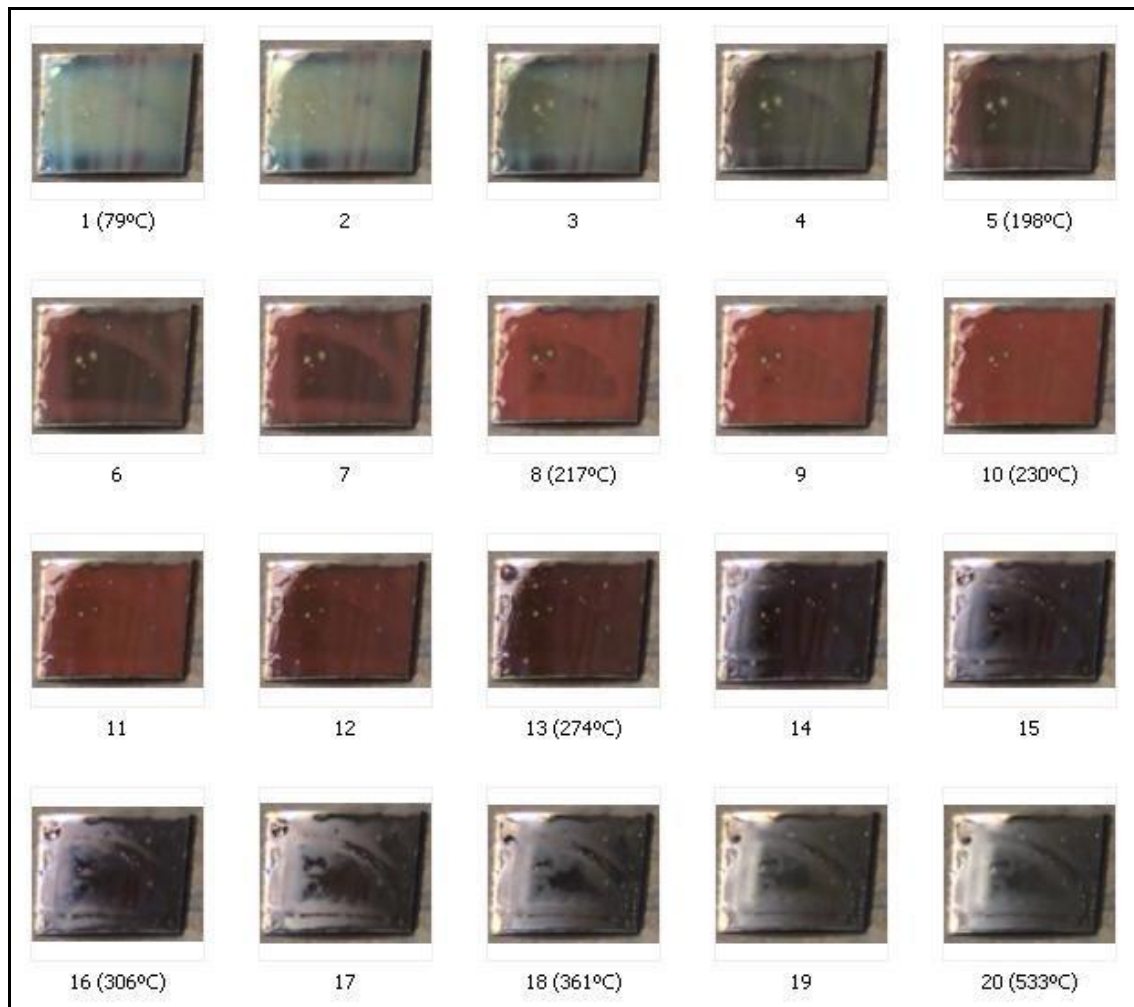


Figura 4.42. Substrat: Cinta Bruker, Solució: SSP10, Deposició: spin-coating ($t_a = 15s$)

En aquesta mostra l'espessor és més gran que en l'anterior. En la primera captura es veu com al llarg de la zona central la mostra presenta un color diferent, el que implica una diferència d'espessor respecte les vores superior i inferior.

En augmentar la temperatura torna a aparèixer en el centre de la mostra una forma de triangle rectangle, que a mida que augmentem la temperatura es fa més evident. Aquesta zona, a diferència de la mostra anterior, deixa de ser visible a uns 200 °C, captura 10.

Podem observar la formació d'una sèrie de bombolles en la zona esquerra del triangle rectangle que acabaran transformant-se en cràters. També veiem que es forma una gran bombolla en el vèrtex superior esquerra que en avança acaba esclatant.

4.2.3.1.2.1. MO mostra 15

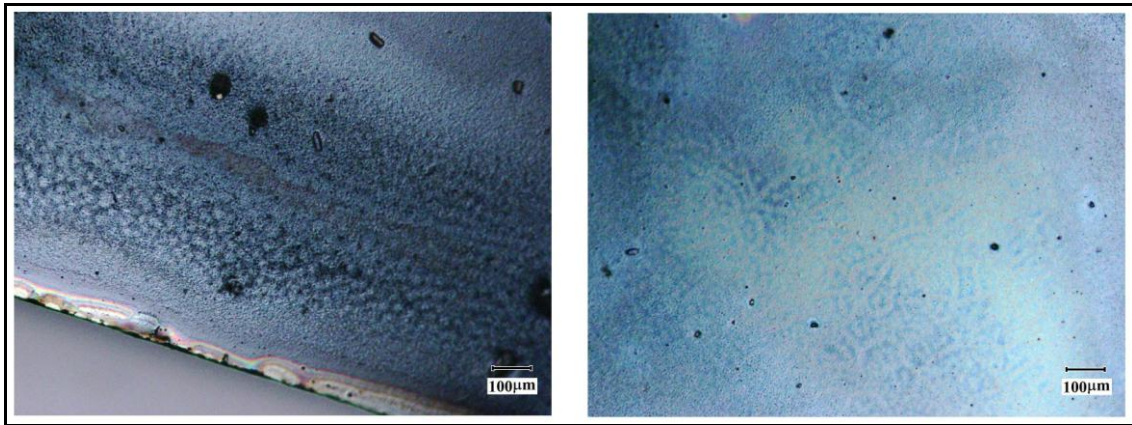


Figura 4.43. Microscopi òptic

En les fotografies de la Figura. obtingudes amb el microscopi òptic observem com en els casos anteriors existeixen diferents zones amb diferents morfologies.

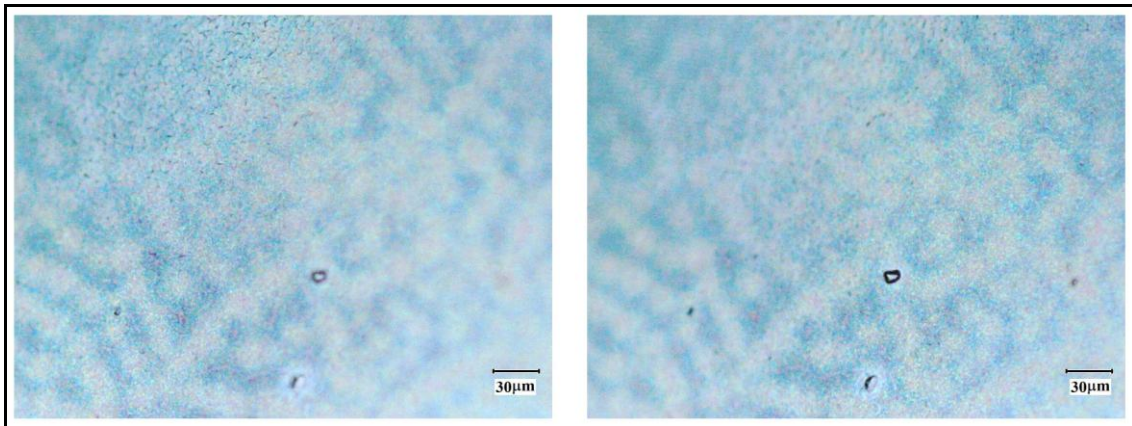


Figura 4.44. Microscopi òptic

En les imatges de la Figura. tornem a observar la textura que ens recorda a la pell del lleopard.

Degut a la curvatura del fragment de cinta no és possible enfocar tota la mostra alhora.

Podem veure també la presència d'impureses i una espècie de puntets i filets de color negre.

Augmentant la resolució veiem que es tracta de microesquerdes. Aquestes es troben distribuïdes de forma regular per tota la mostra. Ho podem veure amb detall a la Figura.

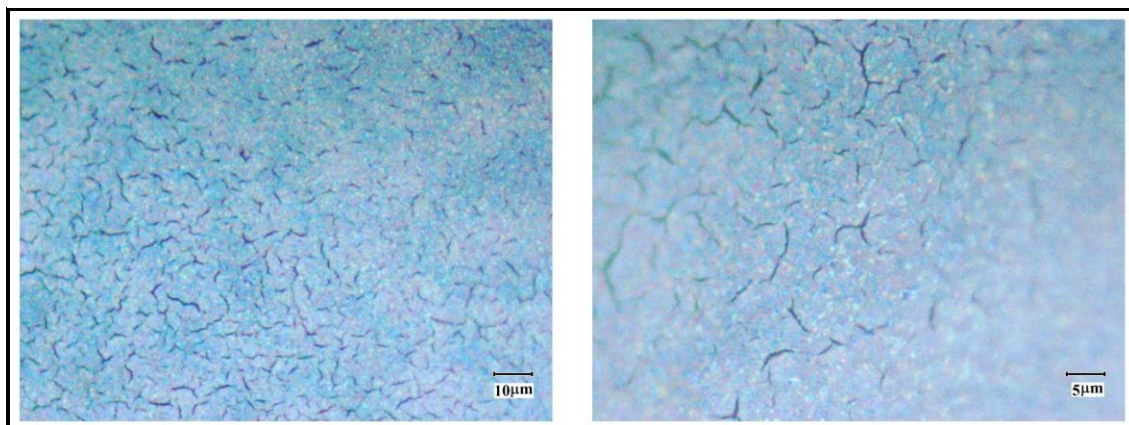


Figura 4.45. Microscopi òptic

Això indica que en aquestes condicions, les tensions mecàniques provoquen l'aparició d'esquerdes, contràriament al que passava amb la mostra a **4.2.2.1.4.** sobre LAO. Com a primera conclusió, el fet de tenir un substrat diferent defineix un comportament diferent de la capa.

4.2.3.1.3. Substrat: Cinta Bruker, Solució: SSP10, Deposició: SC ($t_a = 20s$) – Mostra 16

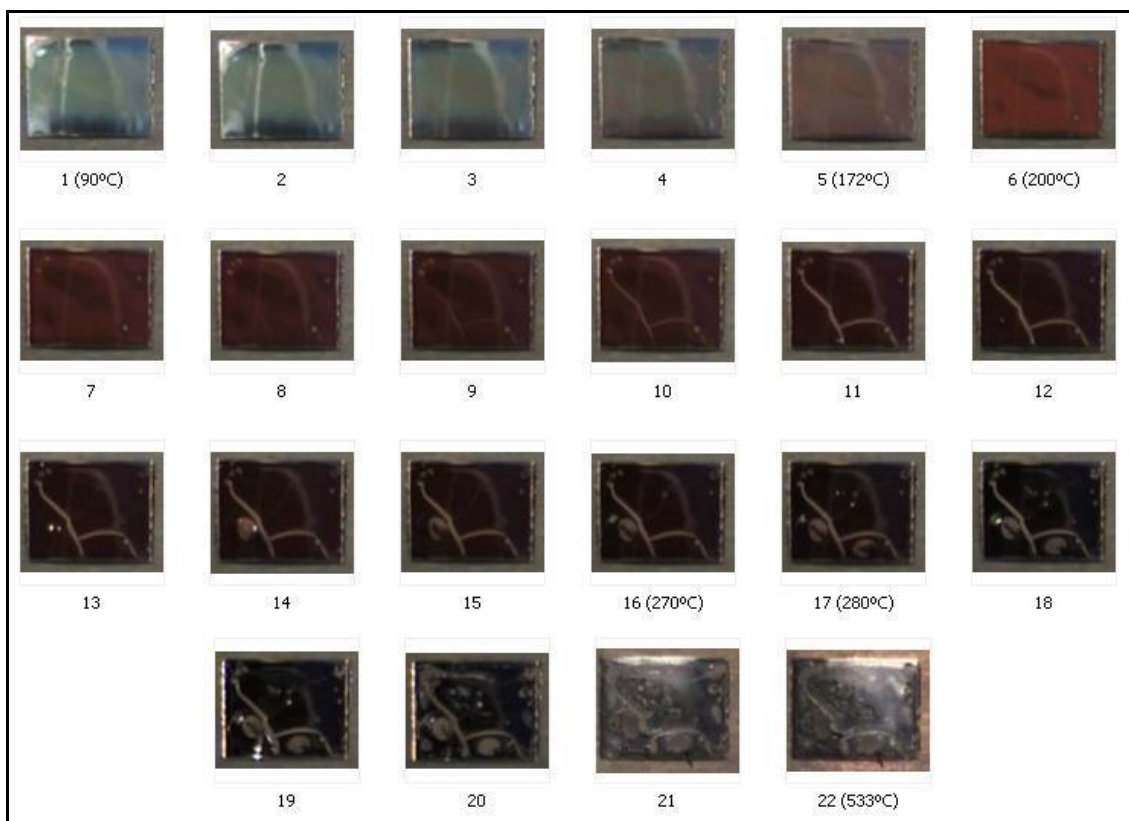


Figura 4.46. Substrat: Cinta Bruker, Solució: SSP10, Deposició: SC ($t_a = 20s$)

El gruix de la capa en aquesta mostra és superior a les dues anteriors ja que el temps d'acceleració s'ha augmentat. També com abans hi ha una zona central amb un color diferent, que ens indica una diferència d'espessor respecte a les vores superior i inferior.

Notem que a les cinc primeres captures hi apareix un reflex degut a la curvatura del fragment de cinta i a la posició de la font de llum.

A les captures 9 i 10 observem la formació de dues grans esquerdes, aquestes s'aniran fent més visibles a mida que anem augmentant la temperatura i el dissolvent es vagi evaporant.

En la captura 13 apareix una bombolla en una zona on la quantitat de material sembla ser molt gran. En la captura 14 es veu com aquesta ha esclatat. Observant les captures següents veiem com a la part inferior de la mostra ha esclatat una altra bombolla.

Continuant amb l'increment de temperatura, veiem com la capa es va trencant per múltiples llocs, acabant amb un aspecte grisós.

4.2.3.1.3.1. MO mostra 16

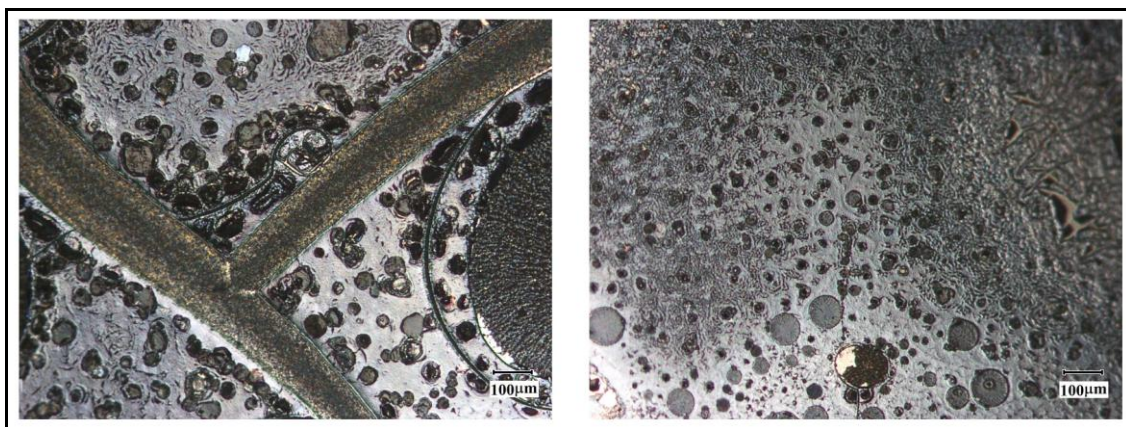


Figura 4.47. Microscopi òptic

Observant la mostra al microscopi òptic, Figura., podem veure clarament les grans esquerdes (cracks) formats i un gran número de cràters.

Per la quantitat de material dipositat la rampa de temperatura seguida ha estat massa gran i la solució dipositada ha bullit a sobre del substrat.

4.2.4. Comparació Piròlisi LAO i Cinta Bruker

4.2.4.1. Substrat: Cinta Bruker i LAO, Solució: SSP10, Deposició: SC ($t_a = 10s$) – Mostra 17

Aquesta comparació s'ha fet dipositant a sobre dels dos substrats en les mateixes condicions de deposició, un fragment de cinta Bruker i monocristall de LAO. La dissolució metal·lògica és la SSP10 i la rampa d'acceleració de 10 s.

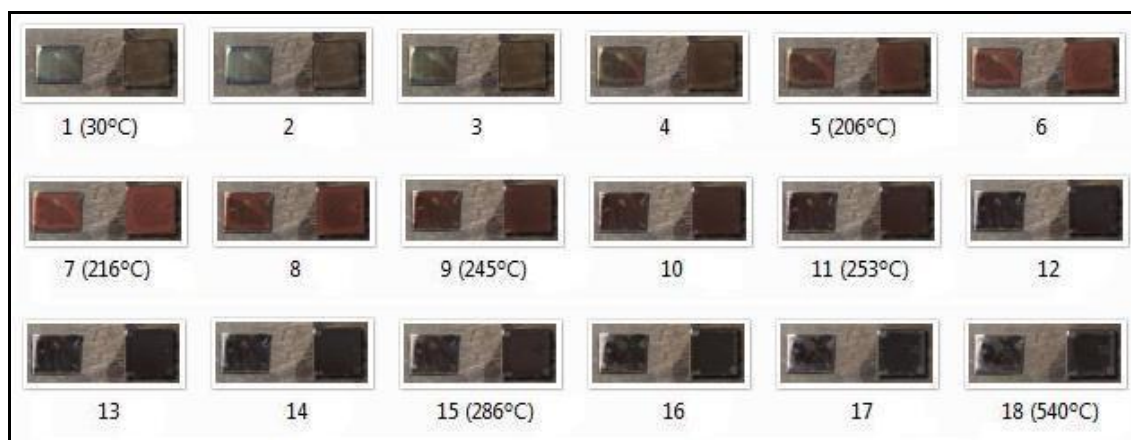


Figura 4.48. Substrat: Cinta Bruker i LAO, Solució: SSP10, Deposició: SC ($t_a = 10s$)

Es pot observar com les dues mostres evolucionen de forma molt similar fins a la captura 8, on el color taronja intens comença a perdre intensitat. A partir d'aquí s'observa que en el fragment de cinta apareixen una sèrie de cràters i esquerdes, mentre que en el monocristall no. Les raons que explicarien aquests resultats no estan clarificades de moment, però podrien estar relacionades amb la diferència en quant a conductivitat, rugositat de la superfície o angle de contacte dissolució-substrat.

Malgrat les causes siguin desconegudes pel moment, sembla clar que la piròlisi en cintes Bruker s'ha de fer amb una rampa de temperatura molt inferior que en cas dels monocristalls.

4.3. Identificació del procés de segregació del coure

En tots els processos de piròlisi observem que a temperatures properes als 200 °C apareix un color taronja intens que en seguir augmentant la temperatura passa a un color marró. Com la solució utilitzada conté sals de coure amb espècies potencialment reductores com alcohols o carboxilats, no és descabellat esperar que aquest aparegui en algun moment a l'escalfar el gel. Casos similars estan descrits a la literatura científica. Com exemples, vegi's les referències J. Hambrock et al, Chem. Comm. 2002, 68-69 o Z. Hong et al., Mater. Lett. 2002 34-38.

4.3.1. Mostra aturada a 150°C

Per obtenir aquesta mostra vàrem fer una deposició estàndard a sobre d'un monocristall de LAO, és a dir amb temps d'acceleració de 1s, assecatge durant 5 minuts a 150 °C en atmosfera de nitrogen i piròlisi amb rampa d'escalfament de 25 °C/min.

En el moment d'observar que la capa adquiria el color taronja intens vàrem aturar l'escalfament.

4.3.1.1. MO amb llum reflectida i transmesa

Observant la mostra obtinguda en el microscopi òptic es fa evident que hi ha una gran densitat del que semblen ser precipitats que presenten un color marró. Una imatge es pot veure a la Figura 4.49.

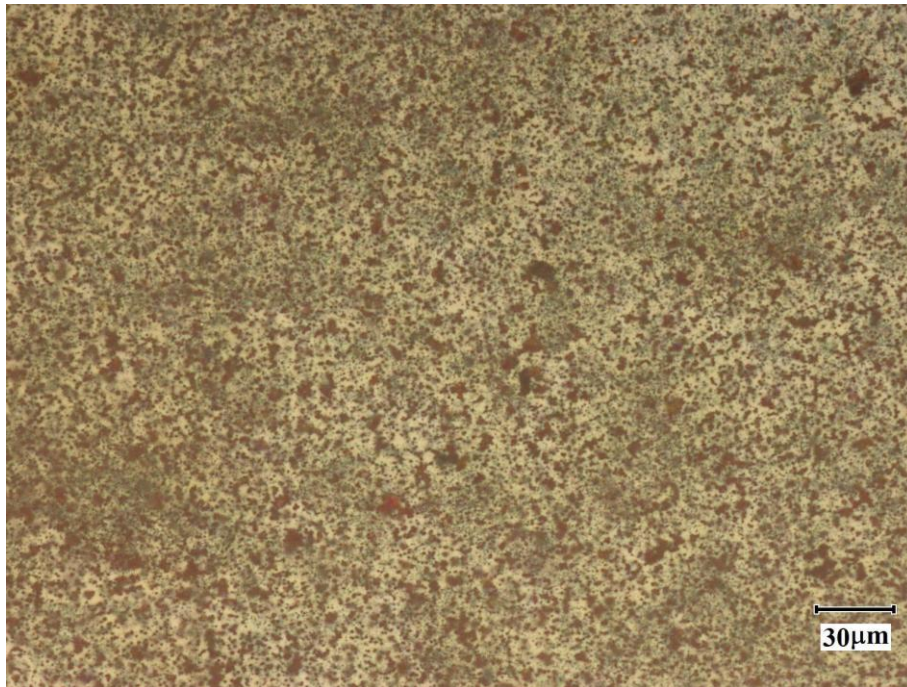


Figura 4.49. Microscopi òptic reflexió

En observar la mostra amb llum transmesa i a més augments es fa més evident el color taronja característic del coure metàl·lic, tal com es mostra a la Figura 4.50.

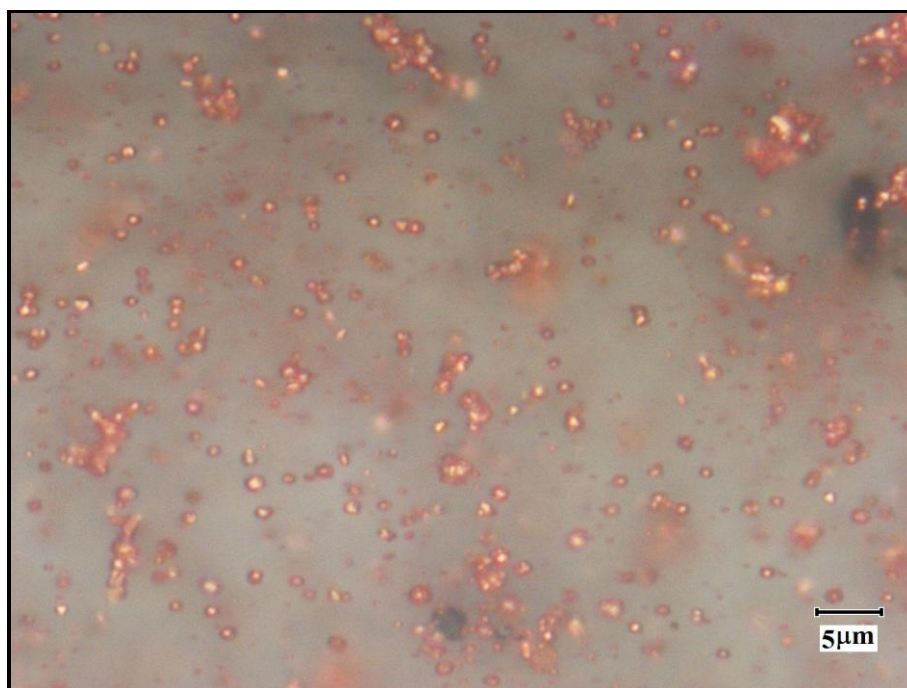


Figura 4.50. Microscopi òptic transmissió

4.3.1.3. DRX

Per tal de identificar el coure metàl·lic durant la piròlisi vàrem sotmetre la mostra a difracció de raigs X (Figura 4.51.).

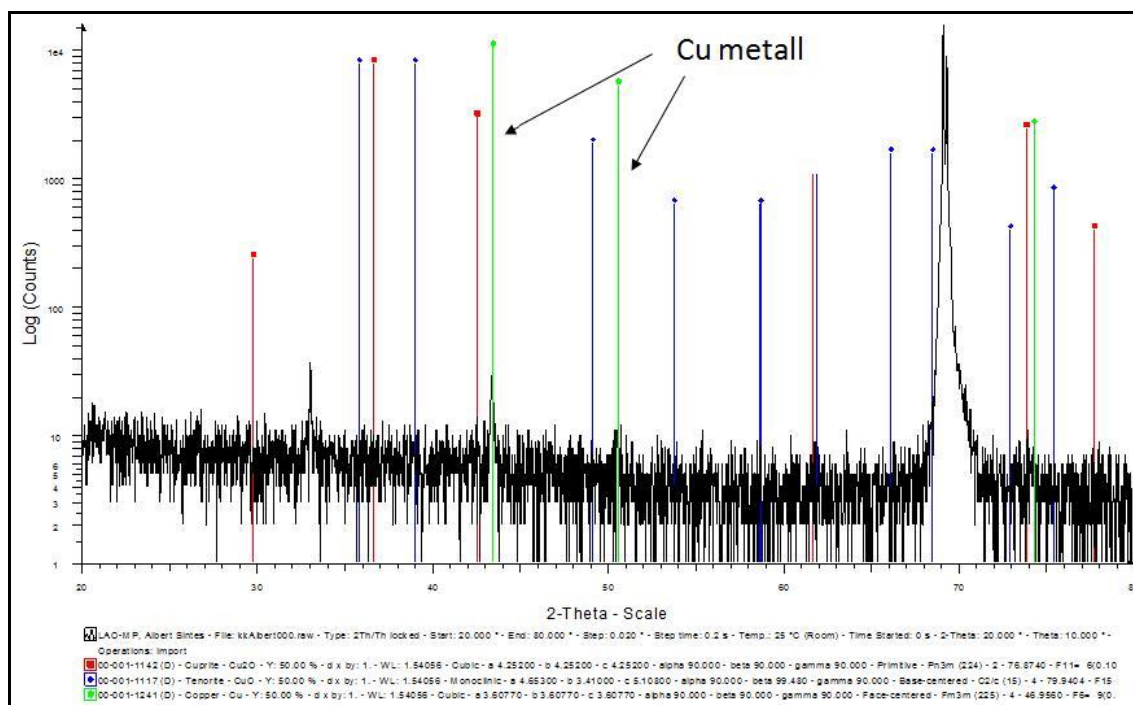


Figura 4.51. Difracció de raigs X mostra mitja piròlisi

La difracció presenta soroll degut a la baixa intensitat dels pics, degut a una pobre cristal·linitat. Tot i això, es poden arribar a identificar les posicions dels dos pics principals del coure metàl·lic a 43.5° i 50.5° . Per tant, els precipitats de coure que s'observen per MO deuen estar compostats per aglomerats de cristallets de coure d'una grandària de partícula nanomètrica.

La reflexió principal a un 2θ aproximat de 70° pertany al substrat de LAO.

4.3.2. Mostres YR4 i YR5

En aquest punt recuperem les mostres YR4 (aire humit) i YR5 (aire sec) que han experimentat l'escalfament descrit anteriorment. Ambdues degut al refredament causat pel flux d'aire no es van pirolitzar totalment. Per tant, és interessant caracteritzar-les ja que també es troben en un estadi de piròlisi parcial.

4.3.2.1. Mostra YR4

4.3.2.1.1. SEM

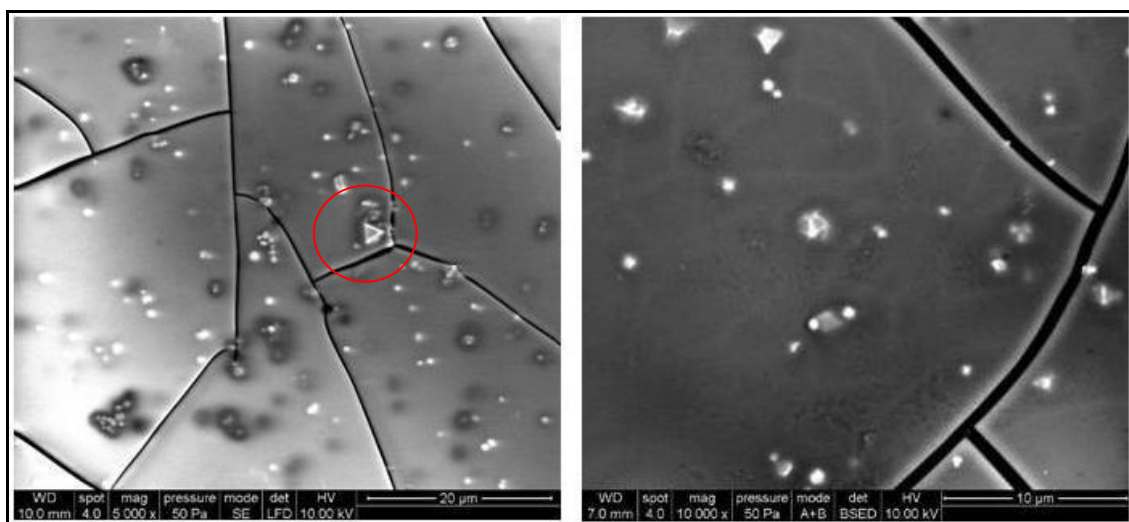


Figura 4.52. Imatge SEM mostra YR4

Sota el feix d'electrons, la capa s'esquerda tal com s'aprecia a les micrografies SEM. Tot i això són observables uns precipitats superficials, alguns dels quals presents formes prismàtiques, inclús s'observen alguns amb formes triangulars.

Altres estructures menys evidents, s'observen a la capa com un granulat més fosc i estries més clares repartides per tota la superfície.

A continuació es fa una anàlisi EDX del precipitat triangular de la Figura 4.52. esquerra encerclat amb color vermell.

4.3.2.1.2. EDX

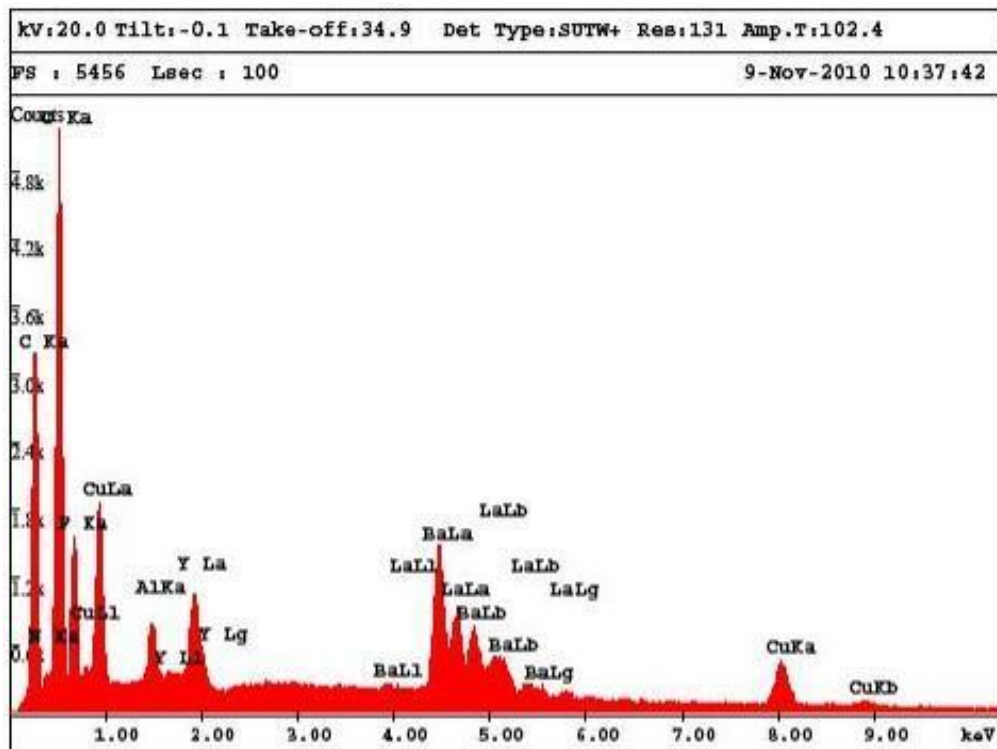


Figura 4.53. Anàlisi EDX precipitat triangular mostra YR4

L'anàlisi EDX mostrat a la Figura 4.53. correspon al precipitat triangular de la imatge SEM de la Figura 4.52. esquerra. Aquesta mostra pics de Y, Ba i Cu corresponents als precursors del YBCO. També són visibles emissions dels elements Al i La del monocristall. Aquesta mesura, per tant, no sembla concloent sobre la seva composició.

4.3.2.1.3. GADDS de la mostra YR4

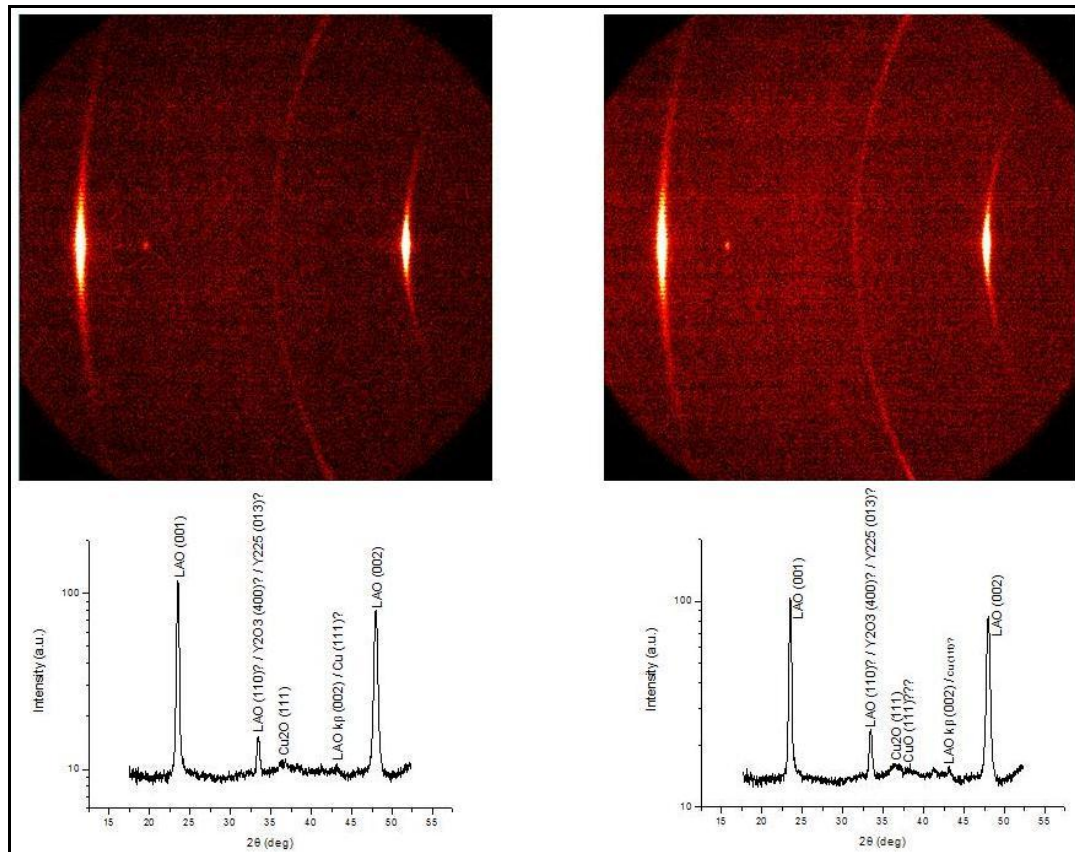


Figura 4.54. GADDS de la mostra YR4

A banda de les difraccions del substrat, es poden observar dos anells policristal·lins. El primer de tots sobre $2\theta = 33^\circ$ sembla correspondre o bé a Y_2O_3 o bé la fase intermitja $Y_2Cu_2O_5$ o Y_{225} . La reflexió (110) del LAO no es pot veure en aquesta geometria i es descarta. L'altra, més feble, sembla pertànyer a la fase de coure Cu_2O . Totes elles s'han descrit com a fases intermèdies que apareixen abans de la cristallització de l'YBCO.

4.3.2.2. Mostra YR5

4.3.2.2.1. SEM

Com en el cas anterior, la mostra s'esquerda sota el feix d'electrons del SEM. En canvi, no s'aprecien els precipitats a la superfície que s'observaven en el cas del aire humit.

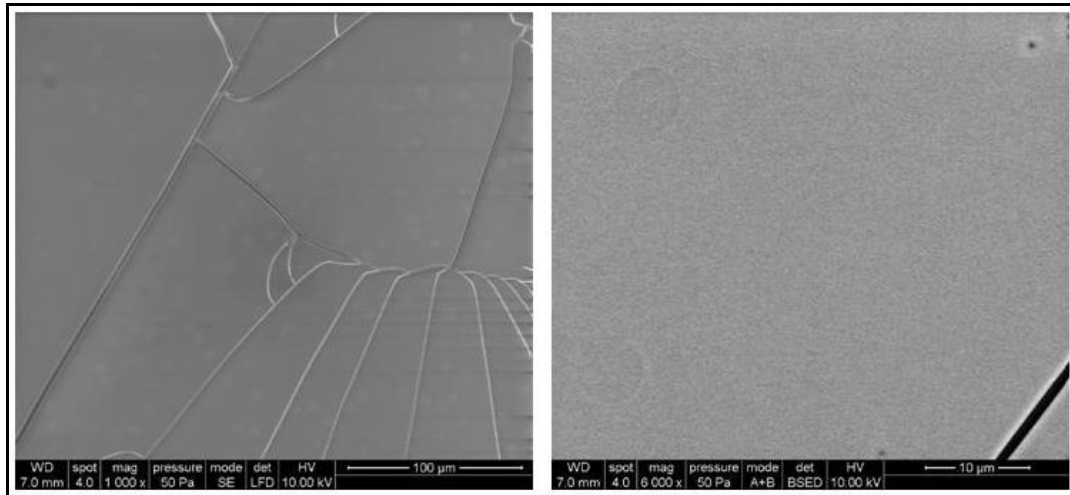


Figura 4.55. SEM de la mostra YR5

4.3.2.2.3. GADDS de la mostra YR5

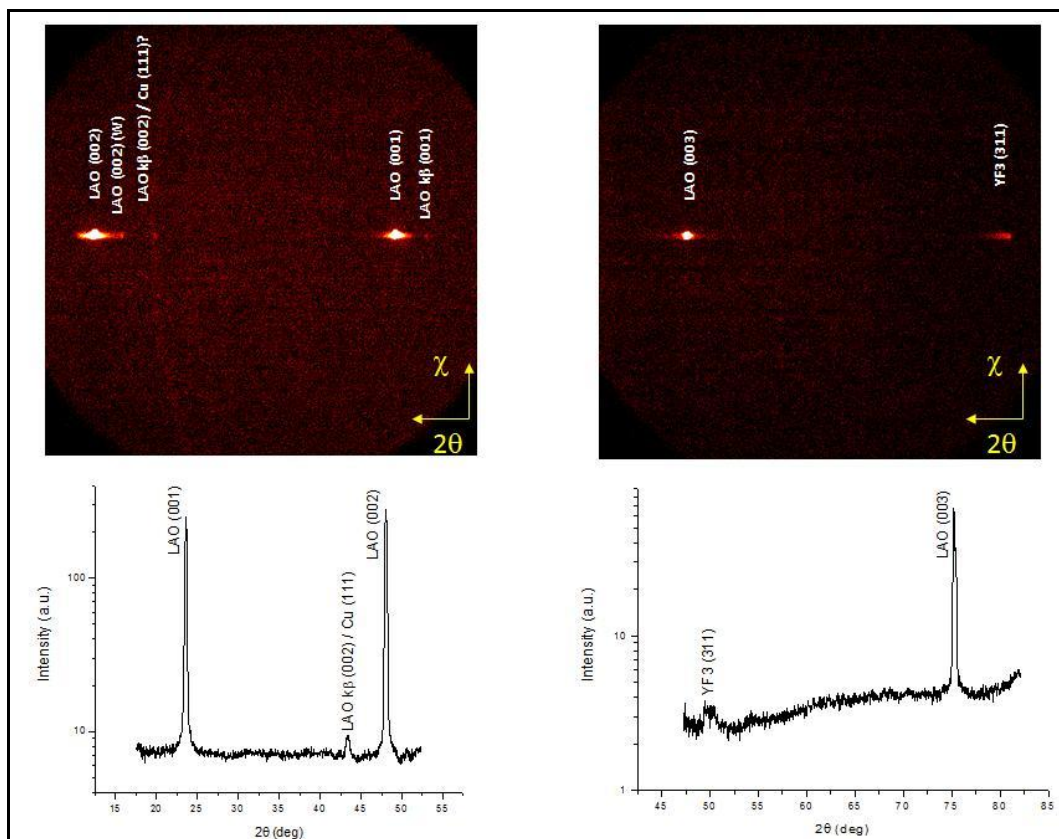


Figura 4.56. GADDS de la mostra YR5

L'únic comentari interessant del GADDS d'aquesta mostra és l'aparició d'un anell policristal·lí prop de la posició de la reflexió K β del LAO. Es pensa que correspon a la reflexió (111) de l'estructura cúbica del coure metàl·lic. Hom constata que aquest anell no és present a la mostra YR4 la qual cosa és coherent amb la formació més acusada de coure metàl·lic quan l'atmosfera no conté humitat, tal com es va observar amb les filmacions de les capes.

4.4. Validació de la piròlisi al forn pel cas YBCO/LAO

En aquest apartat varem comparar la morfologia obtinguda en diferents capes pirolitzades de la solució SSP10 a sobre de substrats 5mm x 5mm x 0,5mm de LAO, amb el forn de la planta pre-pilot i amb el Pirolitzador.

Es tracta de veure quines són les diferències que hi ha entre pirolitzar en una atmosfera controlada (humitat, quantitats d'oxigen i nitrogen) com és el cas del forn Kosmon amb una atmosfera com és la de la sala on realitzem la piròlisi.

Aquesta comparació es va dur a terme per diferents gruixos de capa. Això ho aconseguim com abans modificant la rampa d'acceleració de l'spinner. Els temps d'acceleració utilitzats varen ser 1, 10 i 20s.. En la Taula. especifiquem el nom i les condicions.

Mostra	Mètode	t _a (s)
YR7	Forn planta	1
YR8	Forn planta	10
YR9	Forn planta	20
YR10	Pirolitzador	1
YR11	Pirolitzador	10
YR12	Pirolitzador	20

Taula 4.2.

La forma de col·locar les mostres va ser a sobre de gresols d'alúmina, de forma que la separació entre mostres fos de 5 cm, es detalla en la Figura 4.57. Es tracta de minimitzar l'efecte de l'estancament de HF durant el creixement de les capes.

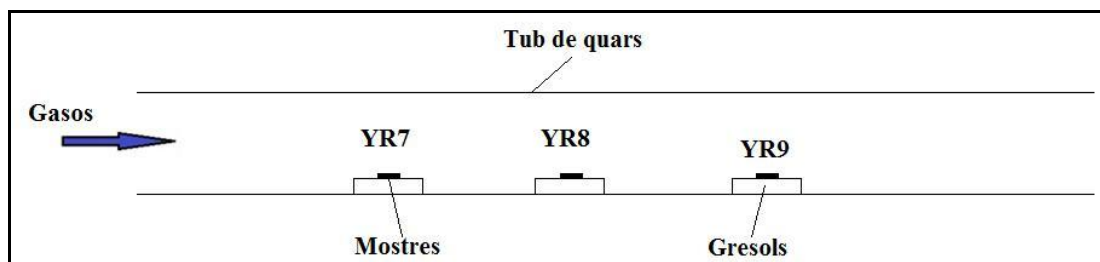


Figura 4.57.

4.4.1. Comparació mostres

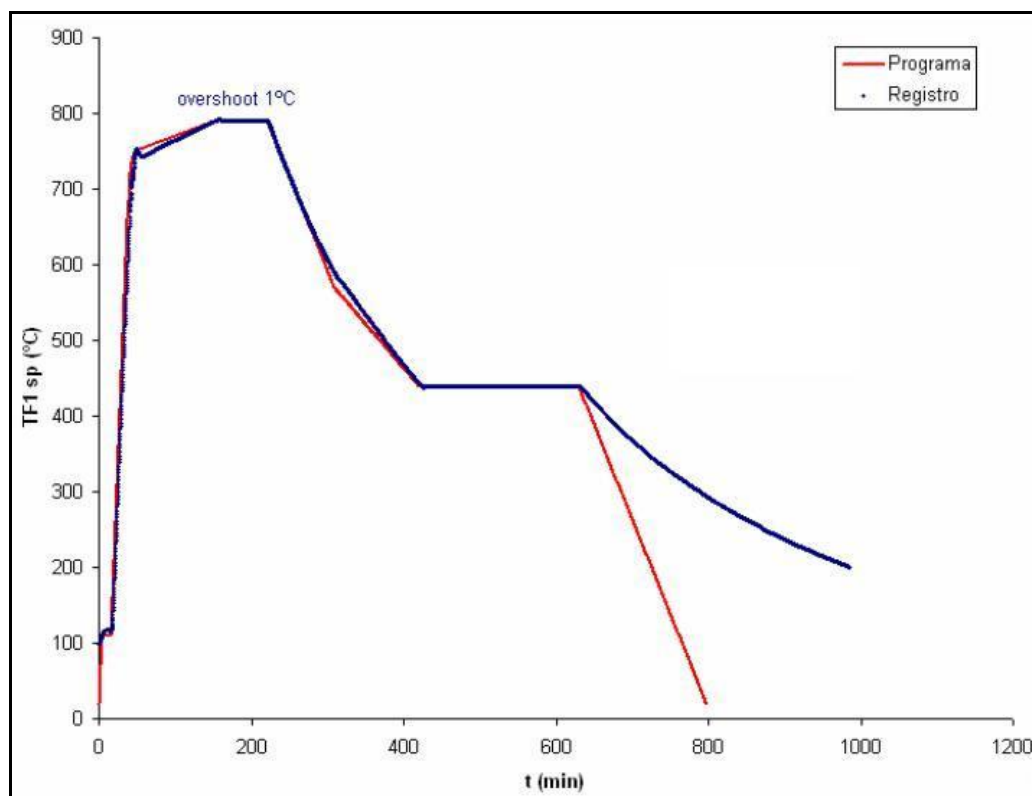
En totes les mostres obtingudes amb el Pirolitzador observem una gran millora en la homogeneïtat de la capa així com una disminució notable del número de cràters en comparació amb les primeres mostres pirolitzades amb el Pirolitzador. La raó bàsica és un augment de la rampa d'escalfament, entre 25 °C/min i 50 °C/min.

Les condicions de la sala en el moment de realitzar l'experiment amb el Pirolitzador eren:

Temperatura ambient: 18,2 °C

% Humitat: 67,7 %

Les condicions a dins del forn de planta es poden veure a la Gràfica 4.1.:



Gràfica 4.1. Condicions a dins el forn Kosmon

Flux de N_2 amb 200 ppm d'oxigen fins $650^\circ C$, després canvi a O_2 fins al final.

A continuació introduïm una sèrie de fotografies obtingudes amb el microscopi òptic. A la part esquerre hem col·locat les mostres amb el forn i a l'esquerra les obtingudes amb el Pirolitzador.

Les relacions entre mostres, forn i pirolitzador, són YR7 – YR10, YR8 – YR11 i YR9 – YR12.

4.4.1.1. Mostres amb $t_a = 1s$

YR7 Forn Kosmon ($t_a = 1s$)

YR10 Pirolitzador ($t_a = 1s$)

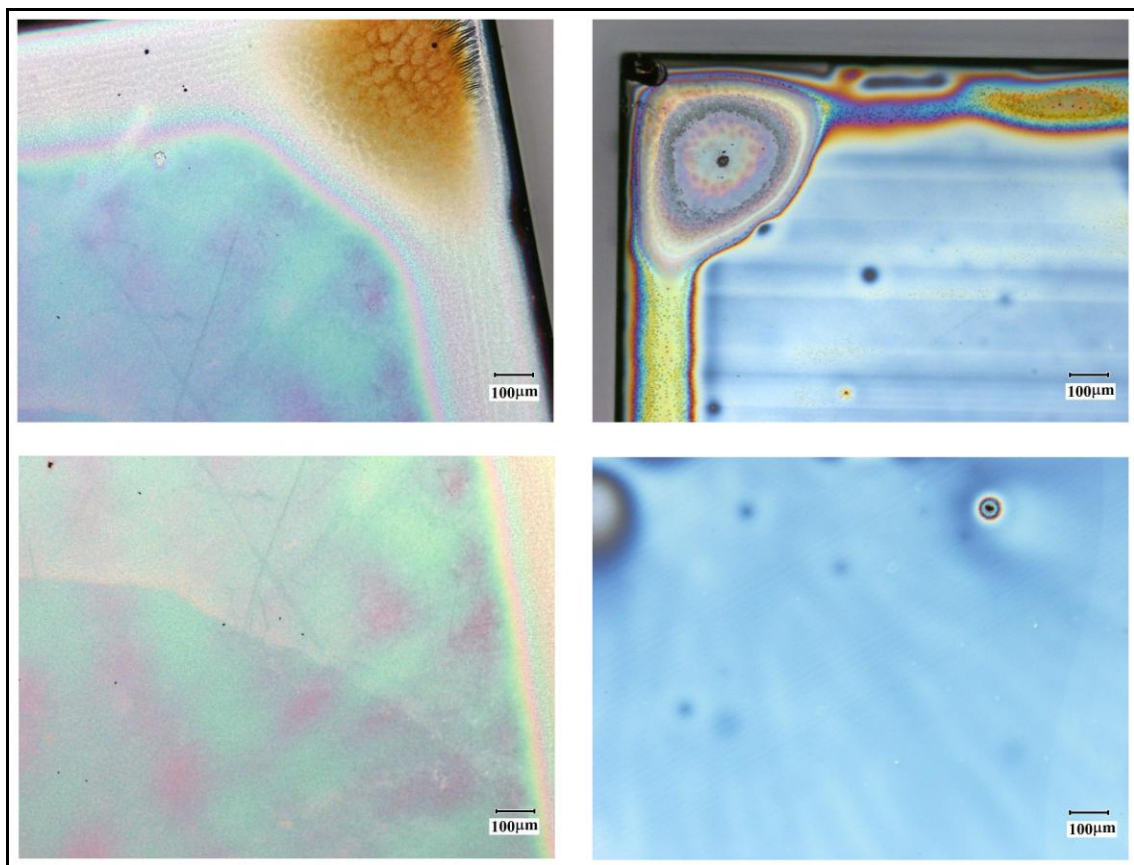


Figura 4.58. Imatges microscopi òptic a $100\ \mu m$

YR7 Forn Kosmon ($t_a = 1s$)

YR10 Pirolitzador ($t_a = 1s$)

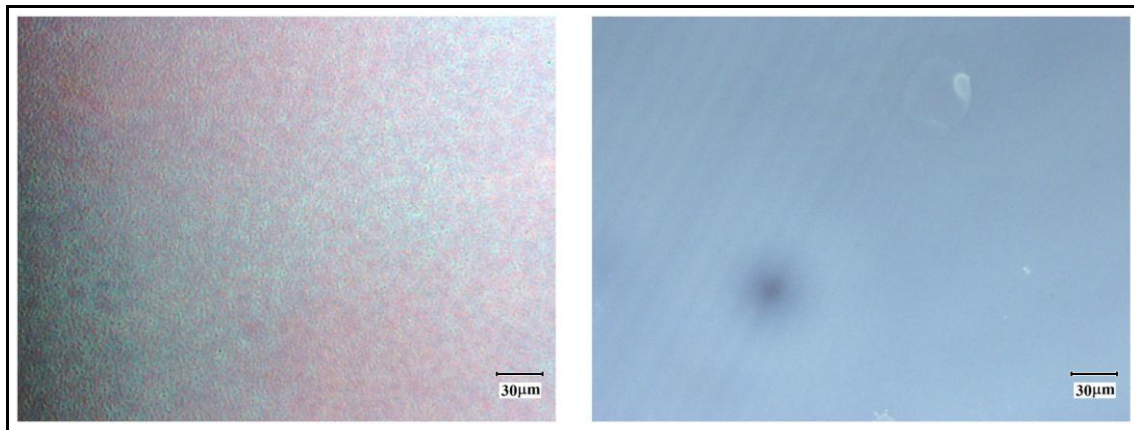


Figura 4.59. Imatges microscopi òptic a 30 μm

YR7 Forn Kosmon ($t_a = 1s$)

YR10 Pirolitzador ($t_a = 1s$)

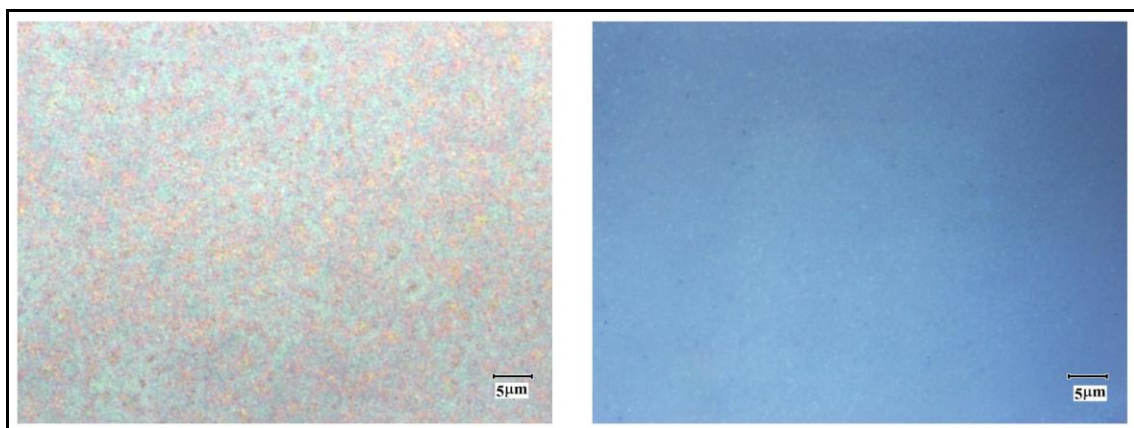


Figura 4.60. Imatges microscopi òptic a 5 μm

Pel cas de l'espessor més petit, les piròlisis es poden classificar com a correctes, al no existir esquerdes, cràters o altres defectes repartits per la superfície. En canvi, la capa està lleugerament ondulada en tots dos casos.

A més augments, la capa té un millor aspecte en el Pirolitzador en tant en quant no s'observa una més gran homogeneïtat ja que l'estructura granular no s'aprecia de forma tan evident.

4.4.1.2. Mostres amb $t_a = 10s$

YR8 Forn Kosmon ($t_a = 10s$)

YR11 Pirolitzador ($t_a = 10s$)

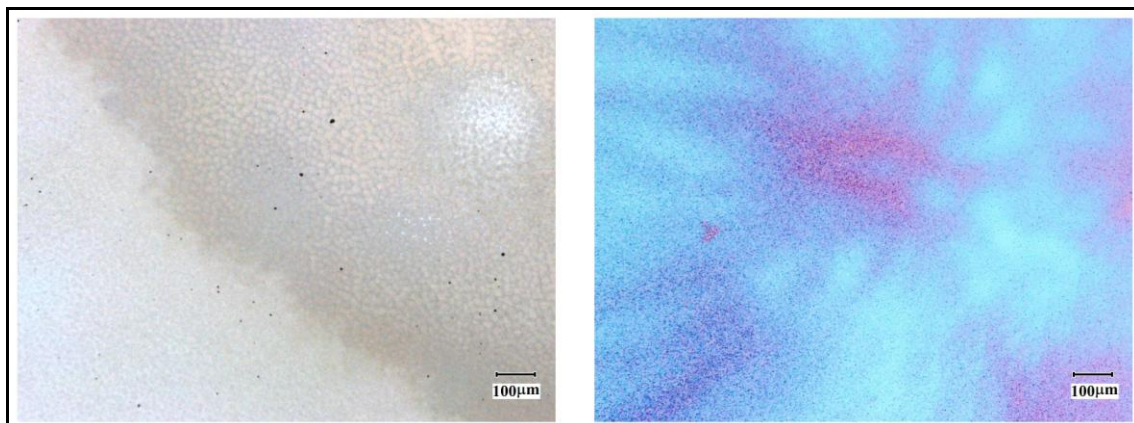


Figura 4.59. Imatges microscopi òptic a 100 μm

YR8 Forn Kosmon ($t_a = 10s$)

YR11 Pirolitzador ($t_a = 10s$)

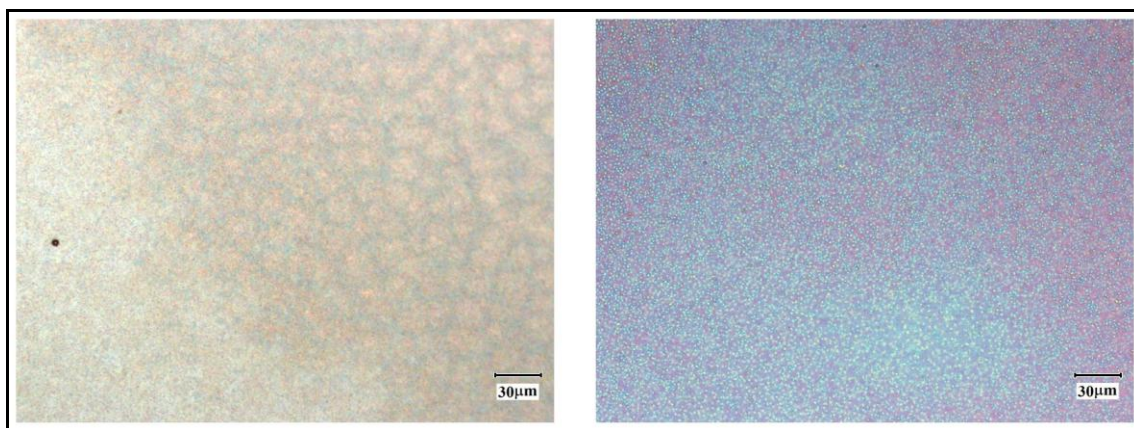


Figura 4.60. Imatges microscopi òptic a 100 μm

YR8 Forn Kosmon ($t_a = 10s$)

YR11 Pirolitzador ($t_a = 10s$)

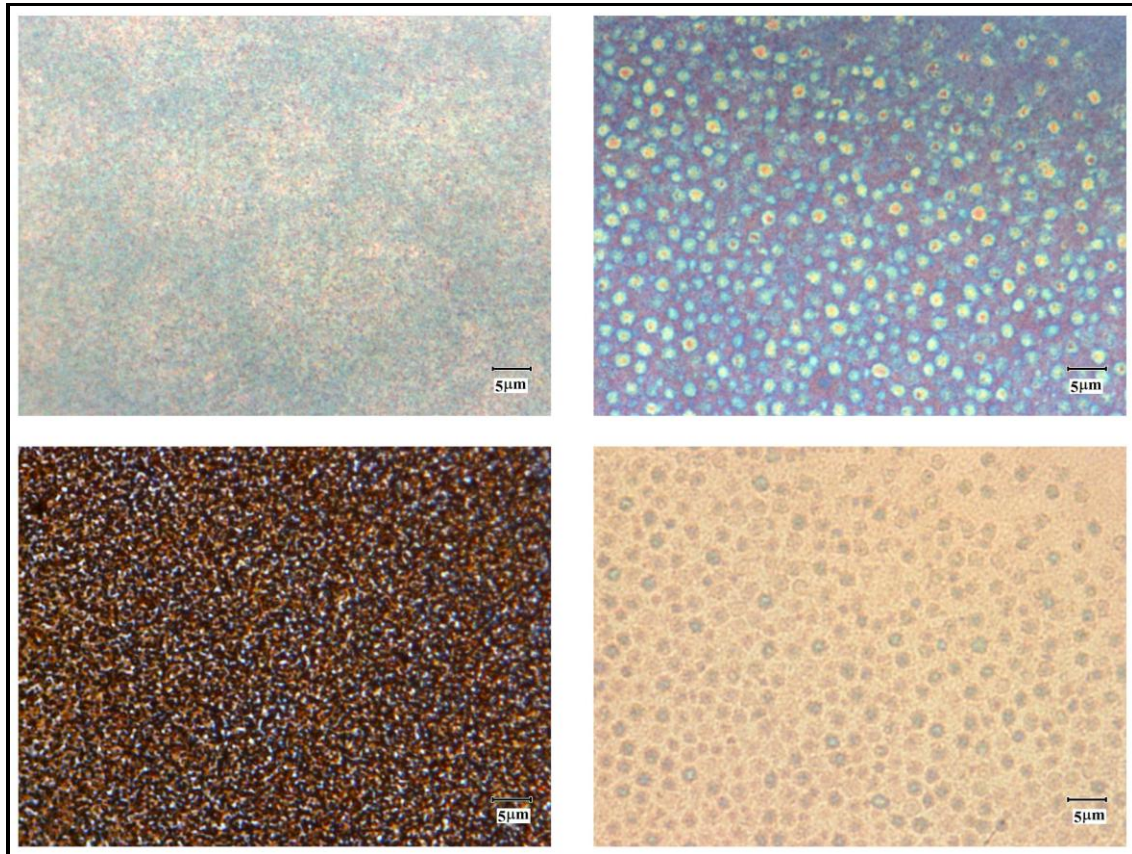


Figura 4.61. Imatges microscopi òptic a 5 μm , a dalt per reflexió a baix per transmissió

En aquest cas, la homogeneïtat empitjora respecte a l'anterior en totes dues piròlisis. Depenent de l'escala es veuen diferències entre les dues que cal comentar. A 30 μm d'escala de MO, el forn de la planta pre-pilot dona un aspecte cel·lular mentre que en el Pirolitzador existeixen també grànuls però són d'una grandària força més petita.

A 5 μm i al Pirolitzador, apareixen unes taques arrodonides d'un color diferent al fons amb molta densitat, que no són presents al cas del forn de la planta, tot i que es veuen unes taquetes fosques més reduïdes.

4.4.1.3. Mostres amb $t_a = 20s$

YR9 Forn Kosmon ($t_a = 20s$)

YR12 Pirolitzador ($t_a = 20s$)

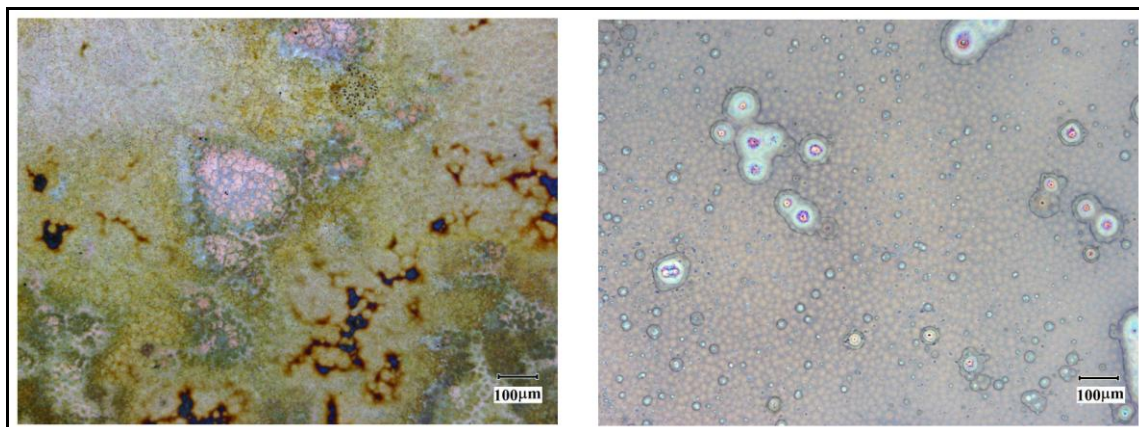


Figura 4.62. Imatges microscopi òptic a 100 μm

YR9 Forn Kosmon ($t_a = 20s$)

YR12 Pirolitzador ($t_a = 20s$)

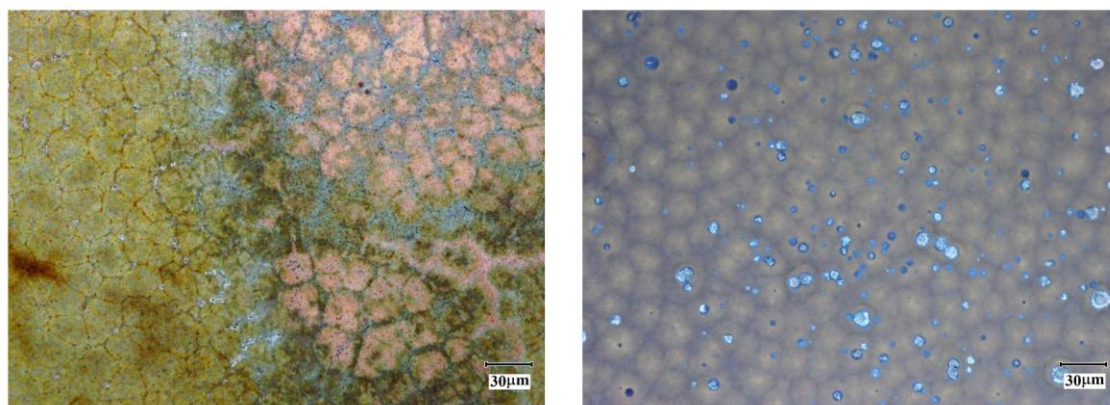


Figura 4.63. Imatges microscopi òptic a 30 μm

YR9 Forn Kosmon ($t_a = 20s$)

YR12 Pirolitzador ($t_a = 20s$)

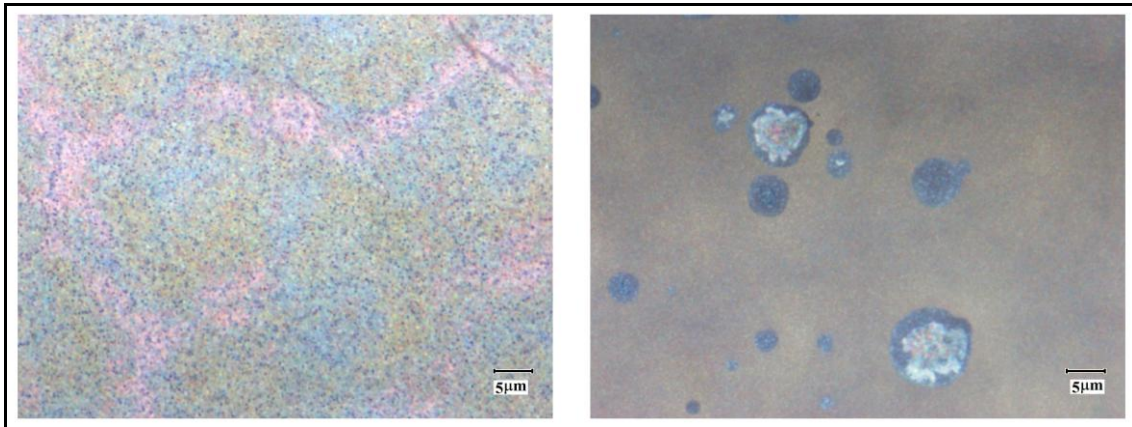


Figura 4.64. Imatges microscopi òptic a 5 µm

Per les capes de més gruix, la heterogeneïtat es força més gran, tot i que la millor morfologia es presentada pel Pirolitzador. No obstant, apareixen una gran quantitat de cràters en el cas del Pirolitzador si ho comparem amb la mostra preparada amb el forn de planta.

4.5. Visualització de la dinàmica de gasos

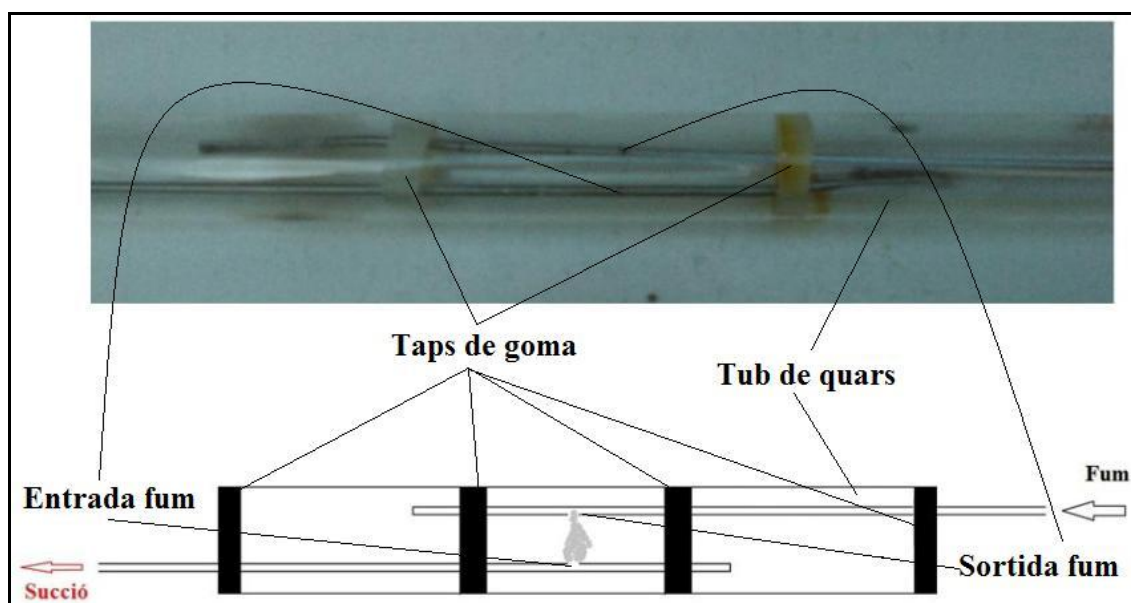


Figura 4.65. Sistema per a visualitzar els gasos

En la fotografia de la figura 4.65. tenim el tub de quars tancat pels dos extrems (no es veu a la fotografia però sí a l'esquema). A dins hi ha dos taps més que bloquegen els tubs d'acer. Cadascun té un forat de 1 mm.

Com es veu a l'esquema de la mateixa figura, el de sota es el que succiona el fum que surt pel de dalt. La cambra hermètica (tub de quars) està a una pressió inferior a l'atmosfèrica.

No s'han pogut obtenir ni filmacions ni fotografies del fum degut a la dificultat de mantenir-ho estable.

4.6. Desenvolupament de prototips de bufadors i resultats obtinguts

En veure els resultats obtinguts en el creixement dels monocristalls de 0,5 cm i, en concret de 5 cm de longitud, amb un flux paral·lel, on les propietats superconductores es degraden ràpidament al llarg de la direcció del gas, es van estudiar altres configuracions geomètriques de contacte entre el gas i la capa en creixement.

A la Figura. es pot veure el flux paral·lel esmentat en que s'introdueixen els gasos a dins del forn, així com una magnetometria Hall típica per un monocristall de 5 cm de longitud.

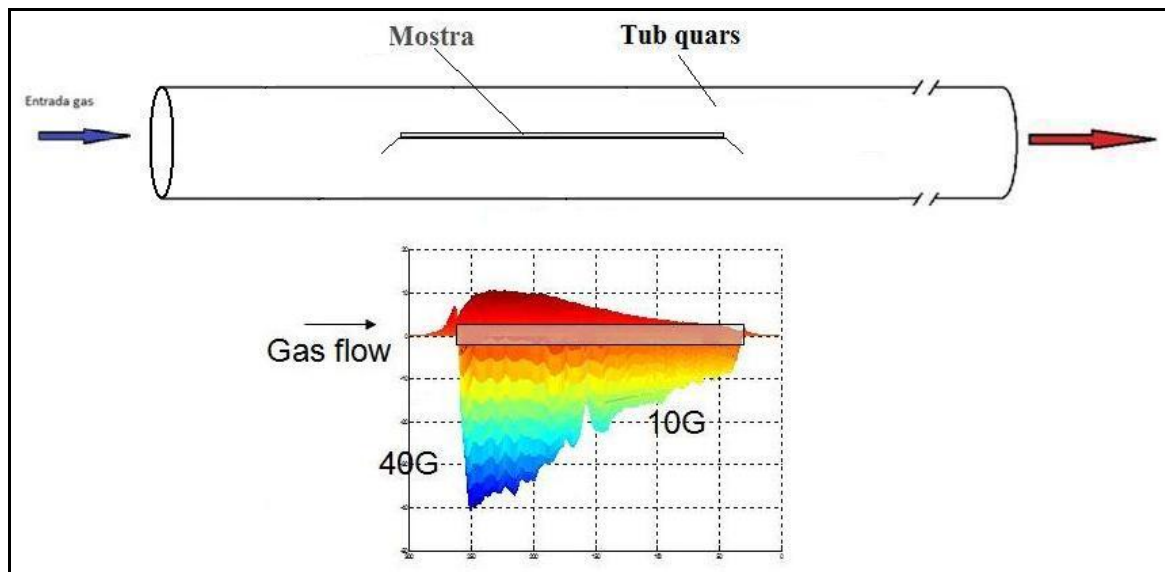


Figura 4.66. A dalt: esquema del flux paral·lel per mostres llargues. A sota: projecció del mapa Hall tridimensional. L'eix de les abscisses representa la longitud mentre que les ordenades corresponen al valor del camp magnètic.

El disseny del bufador estava totalment limitat pel diàmetre intern del tub de quars del forn de la planta pre-pilot, que té un valor de 1,8 cm.

Les proves que s'han anat fent han estat a sobre de monocristalls de LAO de 5 cm de llargada, 0,5 cm d'amplada per 0,5 mm d'espessor.

4.6.1. Dos tubs amb varis forats

Aquest és el primer prototip de bufador que vàrem idear. Consistia de dos tubs d'acer inoxidable (316) de 6 mm de diàmetre exterior, soldats de forma paral·lela a sobre d'una làmina del mateix material. La separació entre els dos tubs era de 0,5 cm. La mostra s'havia de situar entre els dos tubs de forma paral·lela. Cada tub tenia una sèrie de forats, 10 en concret, de 1 mm de diàmetre. Com un extrem de cada tub estava segellat el gas introduït per l'altra extrem estava forçat a sortir pels forats.

Podem veure un dibuix esquemàtic del dispositiu i un tall transversal a la Figura.

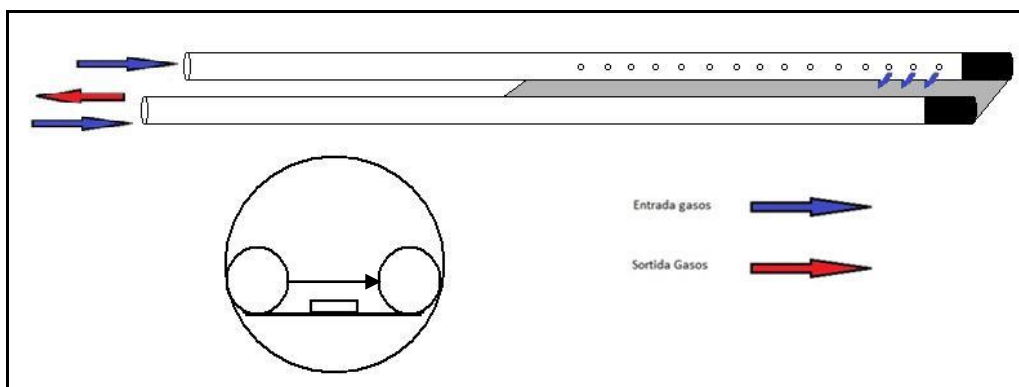


Figura 4.67. Esquema bufador de dos tubs amb varis forats

Amb aquesta disposició dels tubs era possible introduir els gasos per un tub i succionar per l'altre o bé introduir els gasos per ambdós.

Aquest dispositiu s'introdueix a dins del tub de quars junt amb la mostra. La mida és una mica inferior al diàmetre del tub de quars de forma que quedi subjectat però que no el trenqui en dilatar-se en augmentar la temperatura durant el tractament tèrmic a alta temperatura.

Podem veure una fotografia del dispositiu a la Figura 4.68.



Figura 4.68. Fotografia bufador de dos tubs amb varis forats

4.6.1.1. Resultats

El principal problema que vàrem detectar fent ús d'un bufador com aquest, amb una secció constant (6 mm) i amb forats amb el mateix diàmetre amb la mateixa separació entre ells era que pels primers sortia la major part del gas i anava disminuint a mida que ens allunyàvem de l'entrada del gas. Aquest el vàrem poder visualitzar de forma directa introduint el bufador a dins d'una ampolla transparent amb aigua, i fent-hi passar 0,6 l/min per un dels tubs. Encara que les densitats dels gasos i de l'aigua són molt diferents ens va servir per obtenir un coneixement qualitatiu.

Diferents solucions eren possibles. Les més intuïtives eren: 1) anar variant el diàmetre dels forats, de menor a major amb referència a l'entrada dels gasos o 2) fer servir una secció variable, de més gran a més petita, també amb referència a l'entrada dels gasos

El color més fosc de l'extrem és degut a la oxidació, ja que és l'extrem que està dins la part més calenta del forn.

Com a norma general, abans de processar cap mostra, el bufador s'ha de sotmetre a un degasat. Això es realitza satisfactòriament introduir-lo en el forn a alta temperatura mentre hi circula oxigen i nitrogen.

Aquest procés de degasat el realitzàrem a tots els bufadors abans de processar cap mostra, per tal de no contaminar-la.

Així doncs, amb aquest primer bufador no vàrem processar cap mostra atès que no es podia garantir un flux constant pels forats amb una longitud gran.

4.6.2. Un tub amb un forat

Com el sistema anterior presentava certes dificultats de disseny que s'havien de solucionar, vàrem pensar en simplificar el bufador per tal de testejar el sistema de bufador més senzill possible i guanyar coneixement per sistemes més complexes.

Mantindríem tot igual, material, diàmetres, flux, etc però només utilitzaríem un sol forat de 1 mm de diàmetre.

A la Figura 4.69 es pot veure un dibuix esquemàtic. Consisteix en el mateix tipus de tub utilitzat anteriorment en el qual se li adaptava un suport (portamostres). En aquest cas la unió era mecànica i no per soldadura.

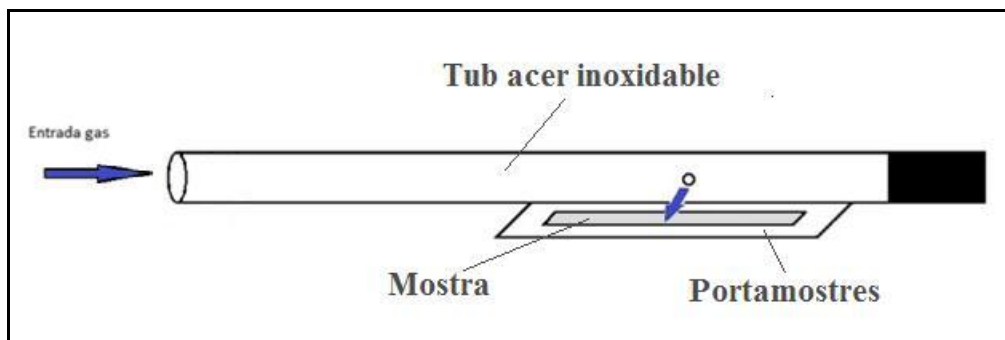


Figura 4.69. Esquema bufador amb un forat

A la Figura 4.70. podem veure una fotografia del bufador. Com es pot veure en l'extrem on entren els gasos hi ha un tap cònic el qual juntament amb les dimensions del portamostres ens permetia situar la mostra de forma horitzontal a dins del tub de quars.

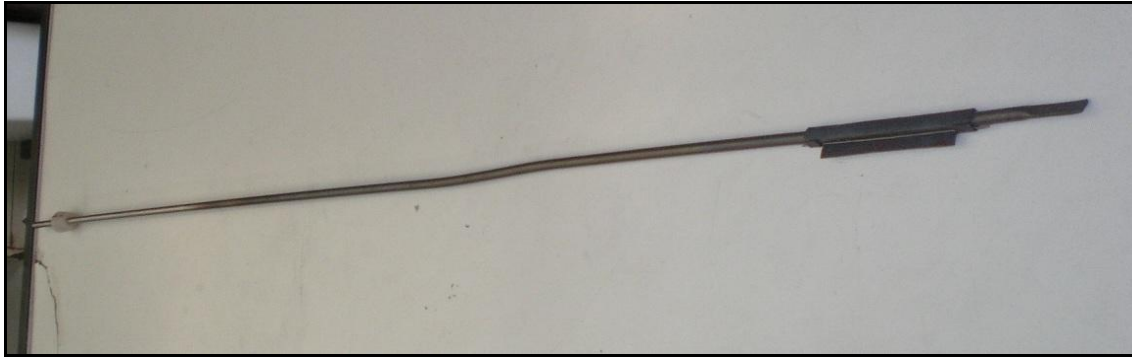


Figura 4.70. Fotografia bufador amb un forat

Amb aquest bufador varem fer diferents proves, les quals es detallen a continuació.

4.6.2.1. Amb sortida per un extrem

El primer experiment consistia en taponar un extrem del tub de quars, de forma que el gas que sortia pel forat de 1 mm incidia en un extrem de la mostra, reaccionava i acabava sortint per l'extrem dret, tal com es veu a la Figura 4.71. A la imatge també es pot veure un tall transversal de la forma en que es situava la mostra i el bufador a dins del tub de quars del forn de la planta pre-pilot.

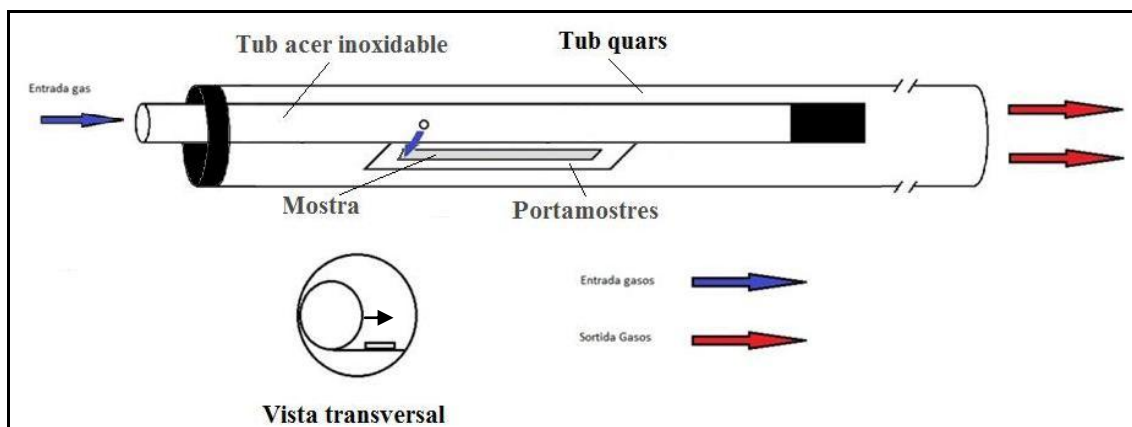


Figura 4.71. Esquema sistema amb sortida per un extrem i injecció en un extrem

4.6.2.1.1. Resultats

Mostra Y2022K

Fotografia



Figura 4.72. Fotografia mostra Y2022K, en el portamostres del bufador

Hall

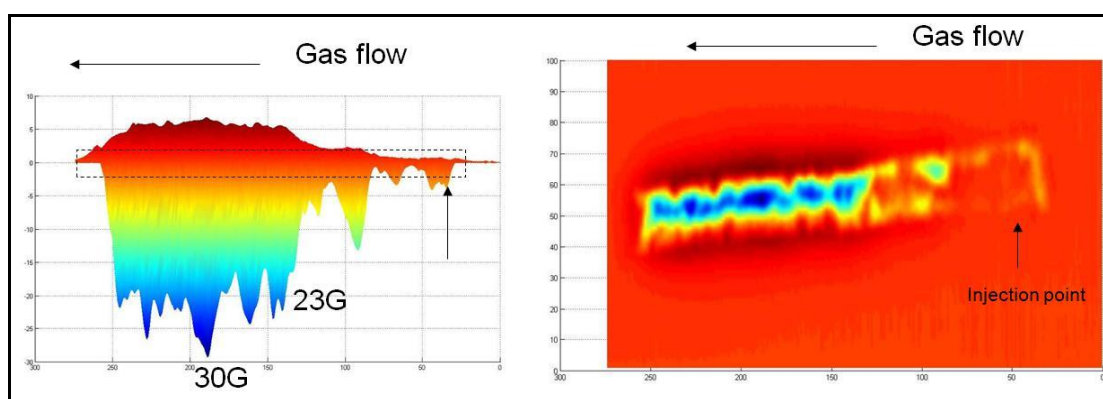


Figura 4.73. Hall mostra Y2022K

4.6.2.2. Amb sortida per un extrem, mostra centrada

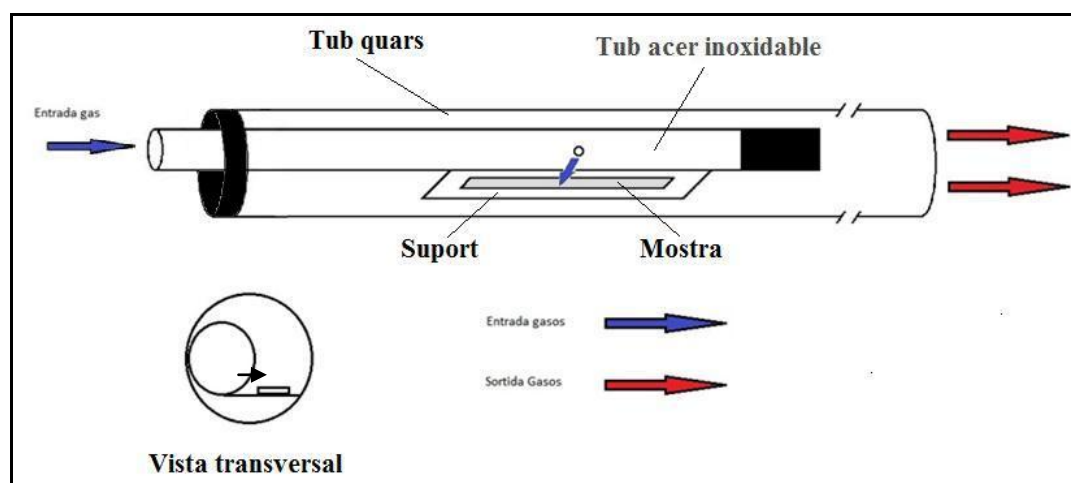


Figura 4.74. Esquema sistema amb sortida per un extrem i injecció central

4.6.2.2.1. Resultats

Mostra Y2014K

Fotografia

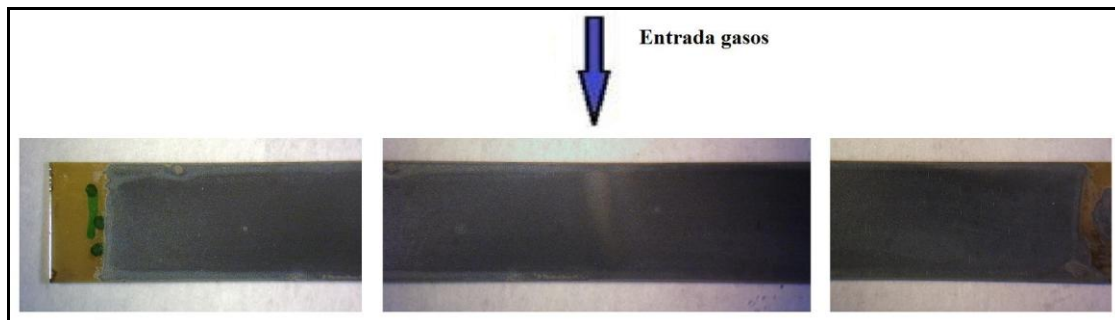


Figura 4.75. Fotografia amb lupa mostra Y2014K

En la fotografia de la Figura 4.75., obtinguda amb una lupa, es veuen tres zones del monocristall de 5 cm. En la central es veu com afecta l'entrada del gas a sobre de la capa.

Hall

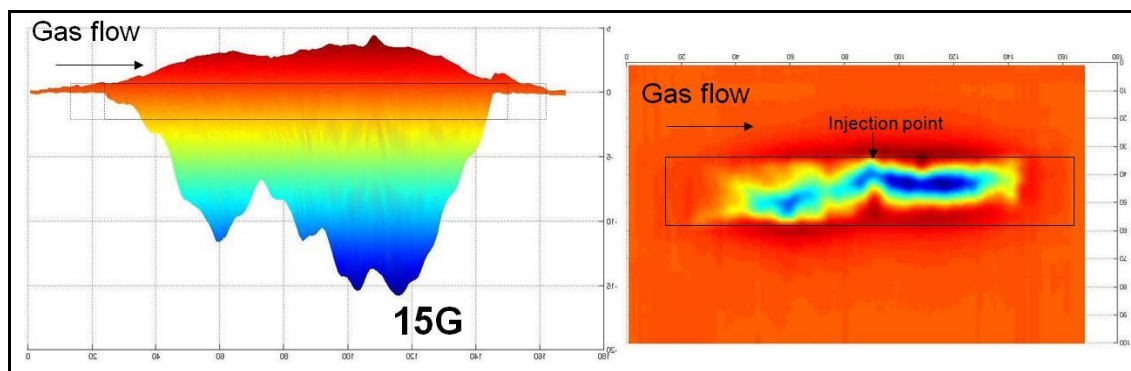


Figura 4.76. Hall mostra Y2014K

4.6.2.3. Amb sortida pels dos extrems, mostra centrada

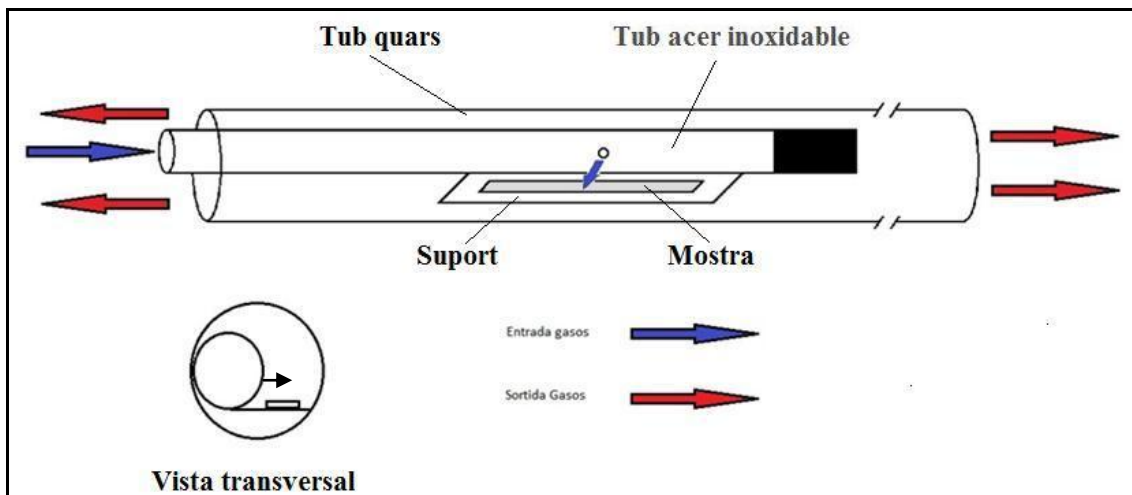


Figura 4.77. Esquema sistema amb sortida pels dos extrems amb injecció central

4.6.2.3.1. Resultats

Mostra Y2024K

Fotografia



Figura 4.78. Fotografia mostra Y2024K, en el portamostres del bufador

Hall

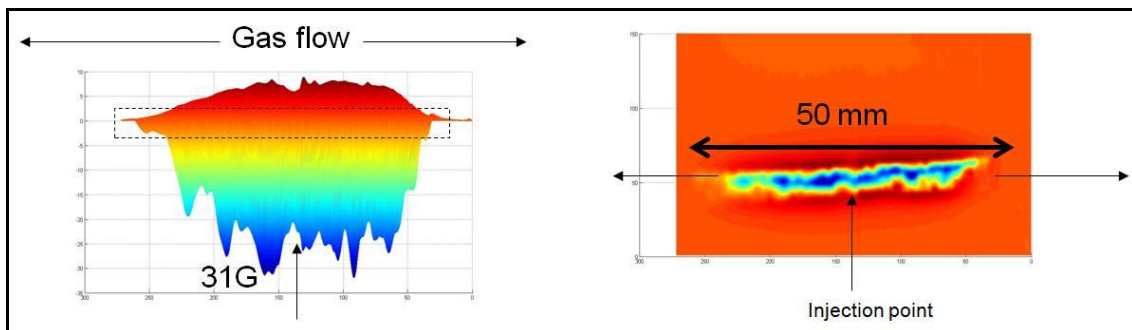


Figura 4.79. Hall mostra Y2024K

Comparació visual de la mostra Y2024K

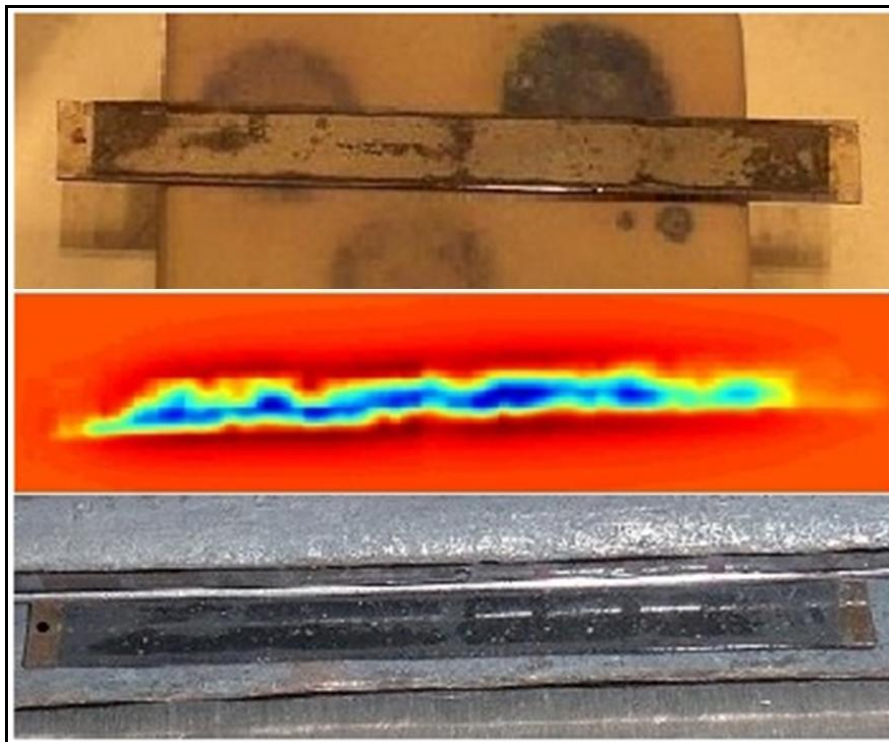


Figura 4.80. Comparació mostra Y2024K

Es pot apreciar la zona on s'han injectat els gasos (zona central) i com coincideix la zona especular amb la de major densitat de corrent (mesura Hall)

4.6.2.4. Multiforats amb sortida pels dos extrems

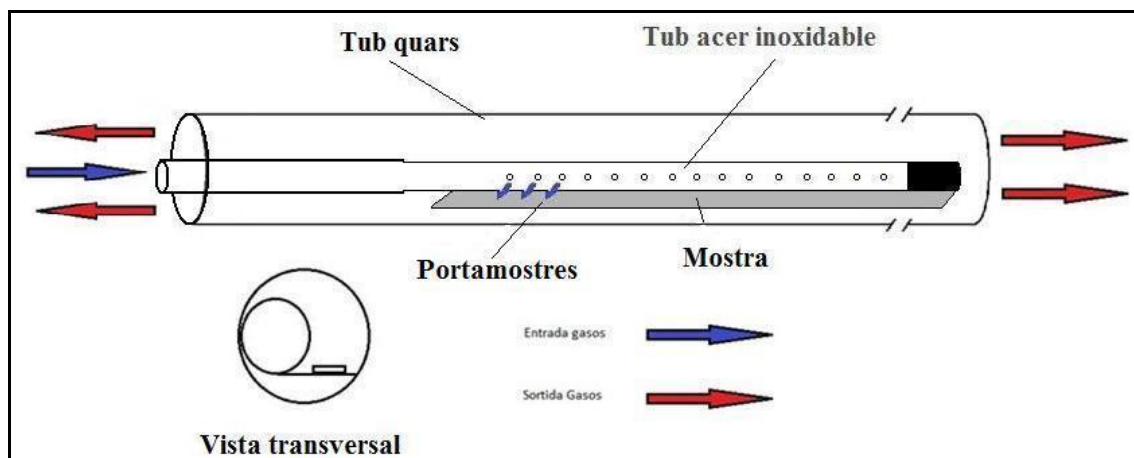


Figura 4.81. Esquema bufador multiforats

4.6.2.4.1. Resultats

Mostra Y2047K

Fotografia

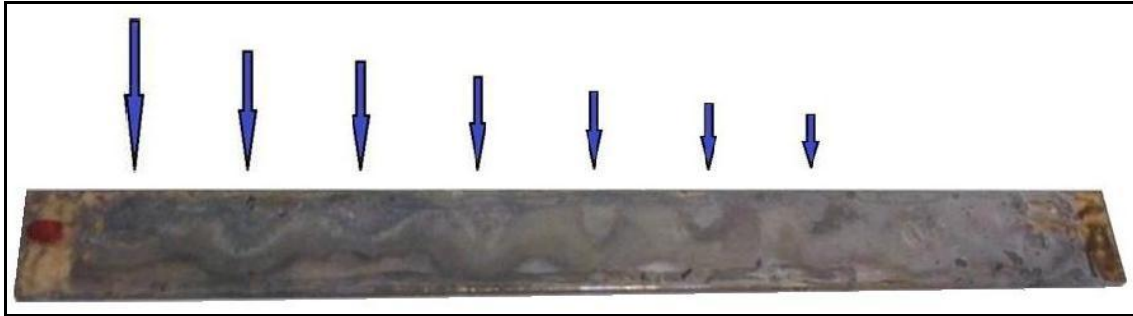


Figura 4.82. Fotografia mostra Y2047K

Es poden veure clarament els punt on s'ha injectat el gas. A mida que ens allunyem de la zona esquerra, punt on entra el gas, la grandària de l'ondulació va disminuint fins a desaparèixer, zona dreta de la fotografia de la Figura 4.82.

Per tal d'interpretar aquests resultats, es va recórrer a treballs teòrics sobre la distribució de flux en un tub amb multiforats i la distribució de flux en un raig laminar.

La velocitat decau amb la longitud del tub, es pot veure a la Figura 4.82.1. [16].

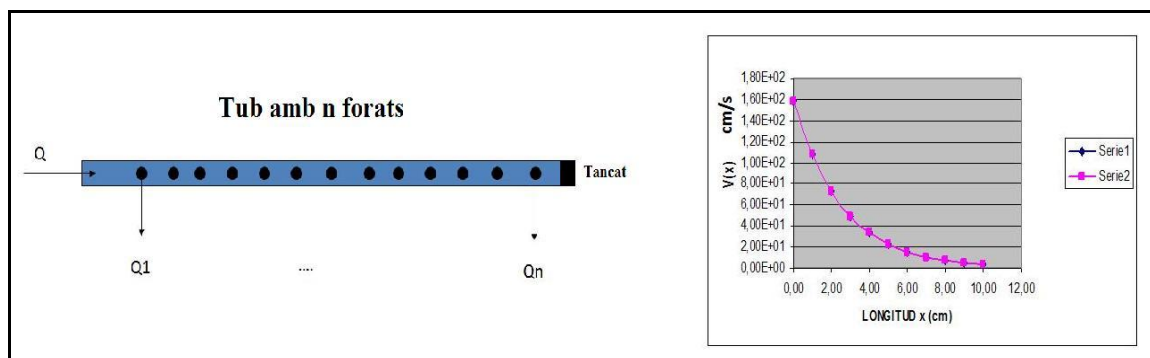


Figura 4.82.1. Tub n forats i velocitat enfront longitud

Per més detalls es pot consultar el llibre de referència en aerodinàmica "Boundary Layer Theory" de H. Schlichting, Springer.

5. Impacte Ambiental

Residus sòlids: com a fracció sòlida dels residus cal comptar amb els substrats de LAO i de silici. Els substrats de LAO es poden reciclar ja que només està afectada superficialment. Això es realitza mitjançant polits especials per part de la casa proveïdora. El silici es pot reciclar amb facilitat al ser d'una puresa molt elevada.

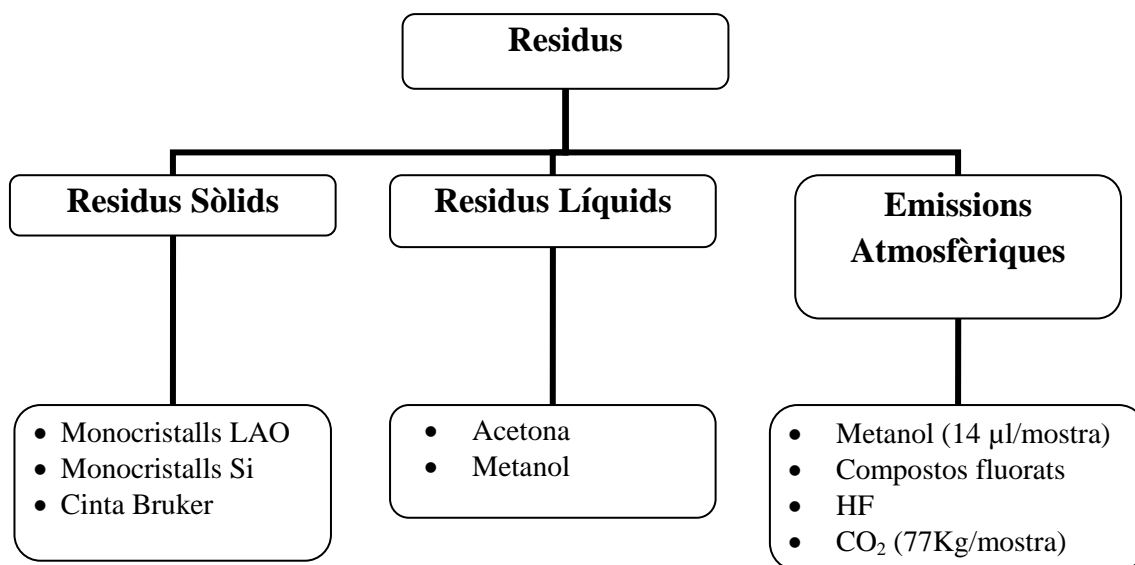
Residus líquids: només està representat per dissolvents de rentat dels substrats. Es tracta de metanol i acetona. Es gestionen adientment a la categoria de dissolvents no clorats dins els protocols establerts per la Comissió de Seguretat i Residus de l'ICMAB-CSIC.

Emissions atmosfèriques: aquí s'inclouen els dissolvents de les solucions precursors metal·lorgàniques. En el nostre cas, és metanol, que seria a la categoria de VOC. El volum de líquid evaporat és de 280 µl (14 µl/mostra).

Després, durant els tractament tèrmics de piròlisis i creixement, s'emeten compostos orgànics fluorats i fluorur d'hidrogen (HF). No obstant, la seva concentració i les quantitats absolutes emeses són molt reduïdes car estem considerant capes primes amb espessors finals inferiors a 1 µm. S'estima en 9 ppm de HF la concentració màxima a l'efluent gasós de procés. Tanmateix, l'oxigen i el nitrogen són els components principals d'aquest corrent gasós i no es consideren mediambientalment perillosos en ser components de l'aire.

Aquí cal mencionar les emissions de CO₂ com a conseqüència del consum elèctric durant l'escalfament del forn. El consum total d'energia és de 400kW·h, i s'emeten 385 g/kW·h [13], per tant hem emès 154 Kg de CO₂ (amb les 20 mostres)

Diagrama dels residus produïts



6. Pressupost

Pressupost

Costos Variables

Recursos humanos

Descripció	Unitats	Preu	Total
Treball experimental	270 hores	12 €/h	3240 €
Redacció Projecte	135 hores	12 €/h	1620 €
		Total	4860 €

Recursos materials

Descripció		Unitats	Preu	Total
Càmera digital		1	400 €/u	400€
Pirolitzador		1	2000 €/u	2000 €
Dissolucions MO		100 ml	500 €	500 €
Agulles, xeringues		30	0.3 €/u	9 €
Tub de quars		2	300 €/u	600 €
Gresols		5	20 €/u	100 €
Monocristalls LAO		20	20 €/u	400 €
Monocristalls Si		10	Gratuïtes	-
Cintes epitaxials		0,2 metres	Gratuïtes	-
Tubs acer inoxidable 316		6 metres	75 €	75 €
Accessoris acer inoxidable		10	10 €/u	100 €
Planxes PVC		1 m ²	50 €	50 €
Tubs, adhesiu, dissolvent PVC		1	50 €	50 €
Elèctrodes soldadura		10	1 €/u	10 €
Ulleres, bata, guants		-	30 €	30 €
Material oficina		-	50 €	50 €
Llicències programes		-	100 €	100 €
Servei FESEM		20 (3mostres/hora)	15 €/hora	100 €
Servei DRX		20	11 €/u	220 €
Servei GADDS		20	20 €/u	400 €
Servei SQUID		20	30 €u	600
Consum elèctric		20·2kW·h (10h)	0,13 €/kW·h	52 €
N ₂ 99,9995%		20·300 min·0,6 l/min	0,02 €/l	72 €
N ₂ 99,9%		20·300 min·0,6 l/min	0,02 €/l	72 €
Edició	120 planes aprox.	3	0,6 €/plana	216 €
Projecte	CD's	3	0,5 €/u	1,50 €
			Total	6207,5 €

Costos Fijos

Com a costos fixos s'han considerat les despeses associades al lloguer de l'espai de la planta pre-pilot, manteniment, energia i amortització d'equipament bàsic, inclòs equipament informàtic (20% dels costos variables)

Total: 2194,3 €

Total costos variables	Total recursos humans	4860 €
	Total recursos materials	6207,5 €
Total costos fixos		2194,3 €
	Total costos	13261,8 €
	18 % IVA	2387,12 €
	Total	15648,9 €

7. Annex 1: Gruixos

Temps d'acceleració (s)	Gruixos (nm)		
	Si	LAO (111)	Cinta Bruker
1	200	750*	
2	225		
8	280		
10	525	900	650
15		925	
20		1200	

*Estimació del gruix de capes d'YBCO-TFA crescudes al laboratori.

Els gruixos obtinguts corresponen a la etapa de piròlisis. En mostres d'YBCO-TFA amb dissolució estàndard el gruix final de la capa crescuda de YBCO és aproximadament la meitat que en piròlisis. Per altres dissolucions i processos de piròlisis aquesta estimació podria no ser vàlida.

En el nostre cas, hem comparat els gruixos en piròlisis per la mateixa dissolució precursora i procés de piròlisis i, com a conseqüència, es poden comparar.

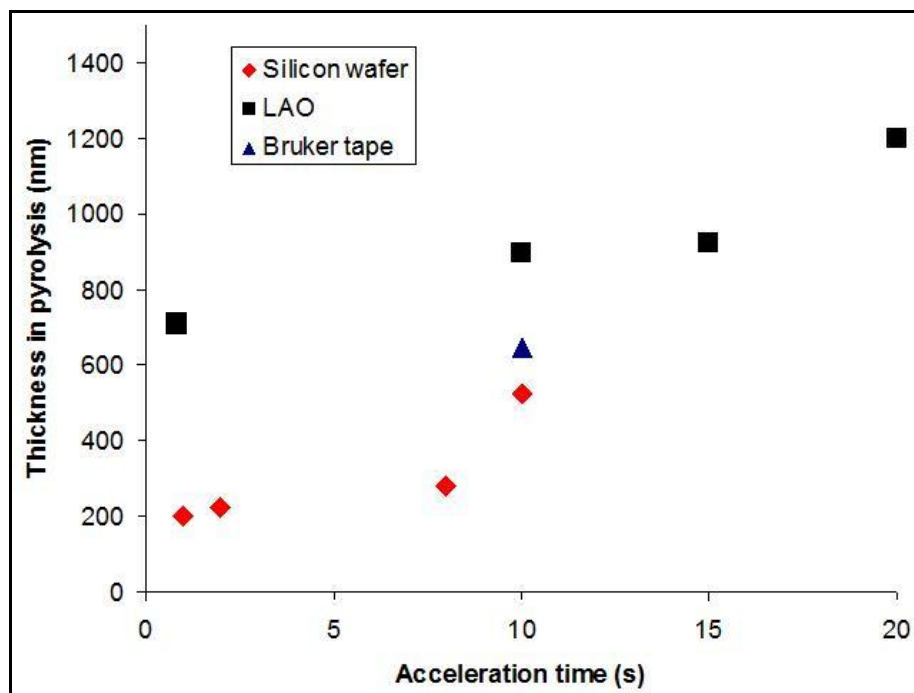


Figura 7.1. Espessor de la capa pirolitzada enfront el temps d'acceleració

No han estat mesurades totes les combinacions, ja que estàvem interessats principalment en l'obtenció de gruixos grans, especialment sobre LAO i cinta.

Per tant, vam comprovar que els temps d'acceleració de l'spinner s'havien de situar per sobre de 10 s.

De la Figura 7.1. es conclou que les capes sobre silici són clarament més primes que les corresponents a les de LAO. Es pensa que això potser atribuir a la diferent conductivitat tèrmica del substrat que fa que es mantingui més calent durant l'evaporació del dissolvent a la rotació, ja que el silici ($148 \text{ W/K}\cdot\text{m}$) és molt millor conductor tèrmic que el LAO ($10 \text{ W/K}\cdot\text{m}$). En tot cas, s'hauria de confirmar aquesta hipòtesi realitzant més experiments. Per més detalls es pot consultar l'article "Investigation of the solvent-evaporation effect on spin coating of thin films" [14].

8. Annex 2: Bufador d'escletxa

Bufador basat en una patent de Kodak

En veure que la forma d'introduir els gasos a dins el forn era determinant i que com més uniforme i homogeni fos aquest, millors resultats en el creixement s'obtenien, vàrem pensar en introduir els gasos mitjançant una escletxa (similar al "air knife" utilitzats industrialment). Aquesta havia de treure el gas de forma uniforme. Una de les formes de complir aquest requisit implica una reducció gradual de la secció de pas del gas.

La patent 5579072 de 1996 de Kodak [15] ens va servir per fabricar un prototip de PVC, que és més senzill de mecanitzar i encolar que no pas l'acer inoxidable, especialment a nivell de laboratori.

Una part de l'artefacte que descrivia la patent era el que ens interessava. Un tub de secció rectangular de secció variable, amb un difusor intern i una fina escletxa per on sortien els gasos.

En la Figura 8.1. podem veure un dels bufadors de l'artefacte de Kodak. En la imatge de l'esquerra tenim una imatge externa on, 44 és l'escletxa per on surt el gas, 40 és el tub rectangular de secció variable, major en l'entrada del gas i menor al final. En 46 podem veure el difusor, amb una multitud d'obertures rectangulars 48.

En la imatge de la dreta tenim un tall transversal del bufador.

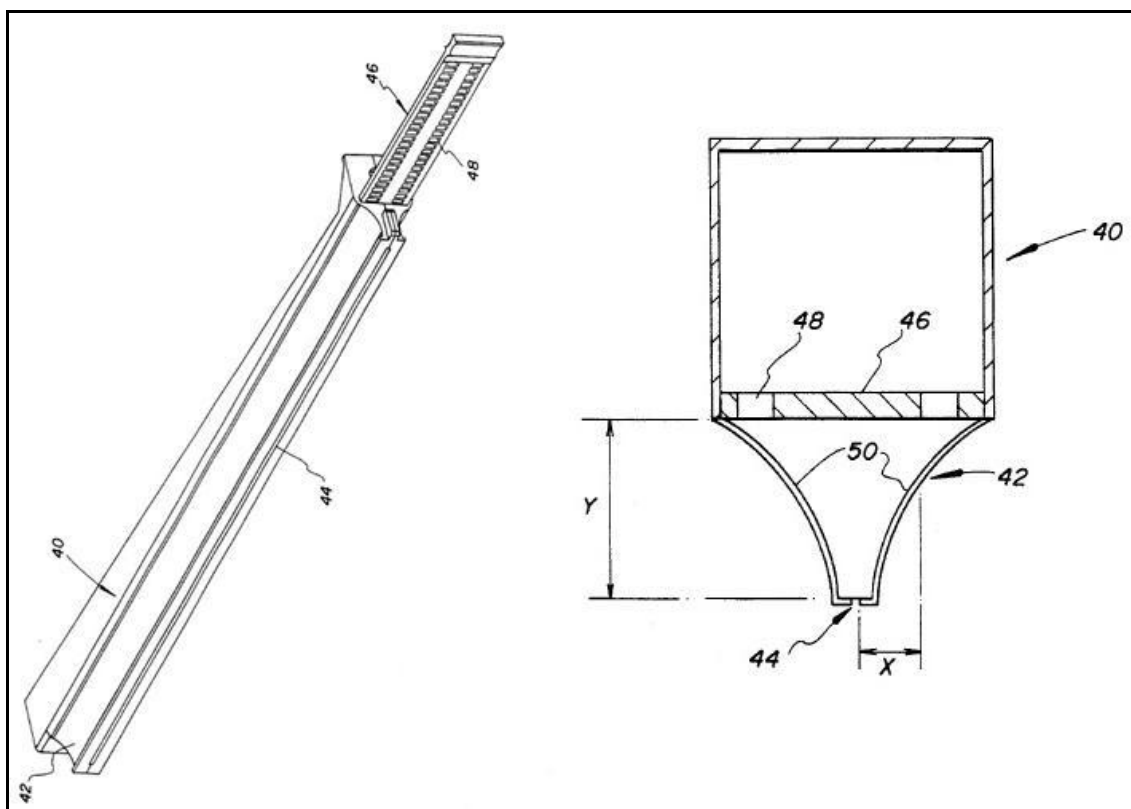


Figura 8.1. Detall esquemàtic d'un dels bufadors de la patent de Kodak

Construcció d'un prototip en PVC

La finalitat de construir un prototip de PVC era la de poder veure de forma qualitativa el comportament dels gasos en sortir per l'escletxa. Això ho aconseguiríem injectant fum a dins del bufador i aquest alhora a dins d'un tub de metacrilat de 12 cm de diàmetre.

Les dimensions del nostre bufador d'escletxa basat en la patent de Kodak mesura 50 cm de longitud, 2,8 cm x 2,5 cm de costat. El difusor té un total de 138 obertures, de mida 0,6 cm x 0,2 cm, separades 0,3 cm. Es pot veure a la Figura 8.2.

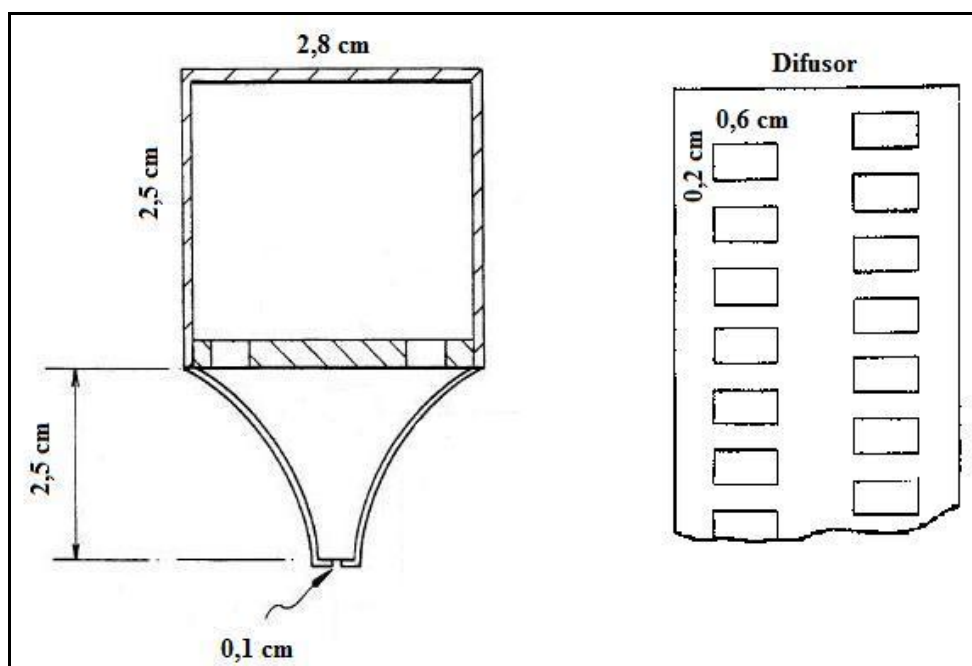


Figura 8.2. Detall de la secció transversal, esquerra i difusor, dreta

En la construcció del prototip de PVC bàsicament es va utilitzar làmina de PVC de 4 mm d'espessor, dissolvent i cola per PVC. En la Figura 8.3. es pot veure el procés de construcció.

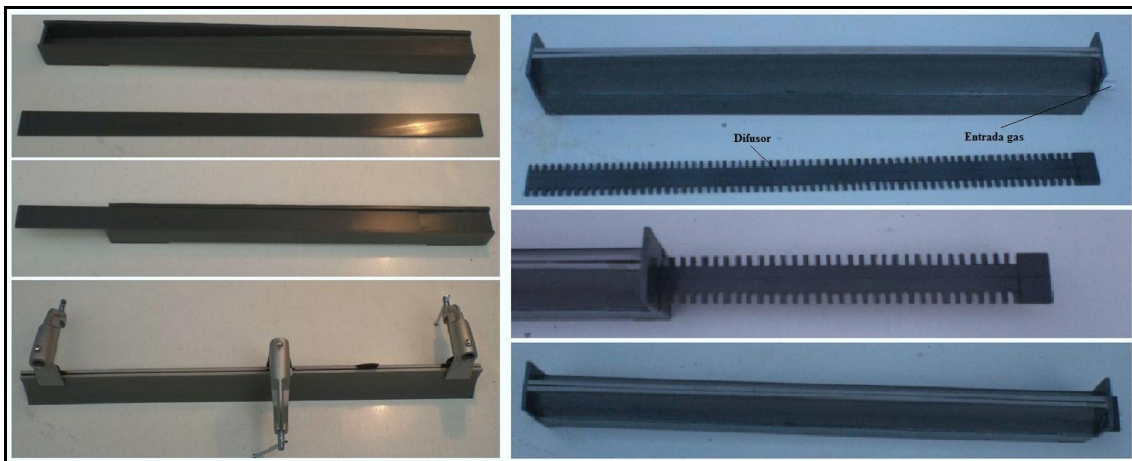


Figura 8.3. Detall de la construcció del bufador de PVC

Un tall longitudinal es pot veure a la Figura 8.4.

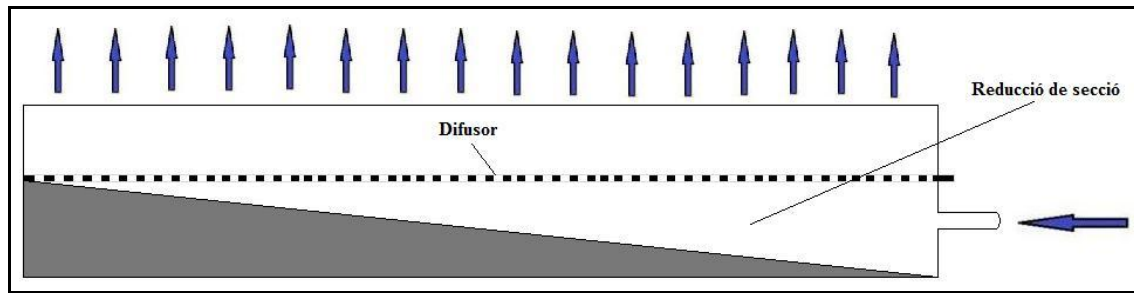


Figura 8.4. Tall longitudinal del bufador

Un cop construït hem de fer les proves de visualització de la dinàmica de gasos amb el sistema de fum, treball que ha quedat pendent de solucionar una generació estable de fum en el corrent de sortida. A la Figura 8.5. podem veure el sistema muntat pel seu testejat.



Figura 8.5. Muntatge pel testeig del bufador

Projecte futur

El primer pas seria la construcció d'una cambra en la que poder introduir la cinta amb el bloc de Kaowool. Aquesta cambra hauria d'estar tancada i només comunicada amb l'exterior amb dos tubs, un per introduir els gasos i l'altra per extreure'ls. Així podríem controlar l'atmosfera amb tot moment. Aquest primer nou sistema ens permetria realitzar piròlisi ràpides amb atmosfera controlada.

El pas següent que es suggereix seria fabricar dos bufadors d'escletxa de quars, de forma que introduïts a dins d'un tub de gran diàmetre (100 mm – 150 mm) de quars, de secció cilíndrica o el·líptica, escombressin constantment tots els gasos produïts durant la piròlisi i creixement de l'YBCO dipositats a sobre de les cintes Bruker. Un primer bufador s'encarregaria d'introduir els gasos, el segon connectat a una bomba de buit trauria els productes de les reaccions.

A la Figura 8.6. (tall transversal) es pot veure la posició dels dos bufadors, en posicions oposades, de tal forma que la cinta passi entre ells. La cinta alhora estaria a dins d'una cambra de menor grandària per tal d'assegurar la forma en que circulen els gasos.

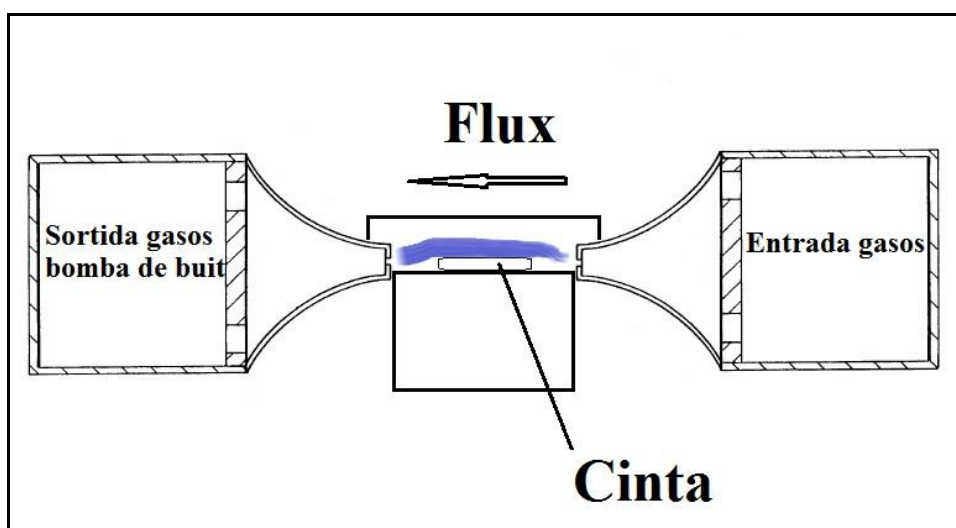


Figura 8.6. Esquema del tall transversal del sistema de dos bufadors

Aquest sistema de bufador i xuclador a dins del tub de quars cilíndric o el·líptic anirien a dins d'un forn de grans dimensions. Aquest hauria de tenir zones amb diferents temperatures, per tal que es pogués dur a terme de forma contínua el procés de piròlisi, creixement i refredament.

A la Figura 8.7 podem veure un dibuix esquemàtic d'un tall transversal del sistema a dins del forn.

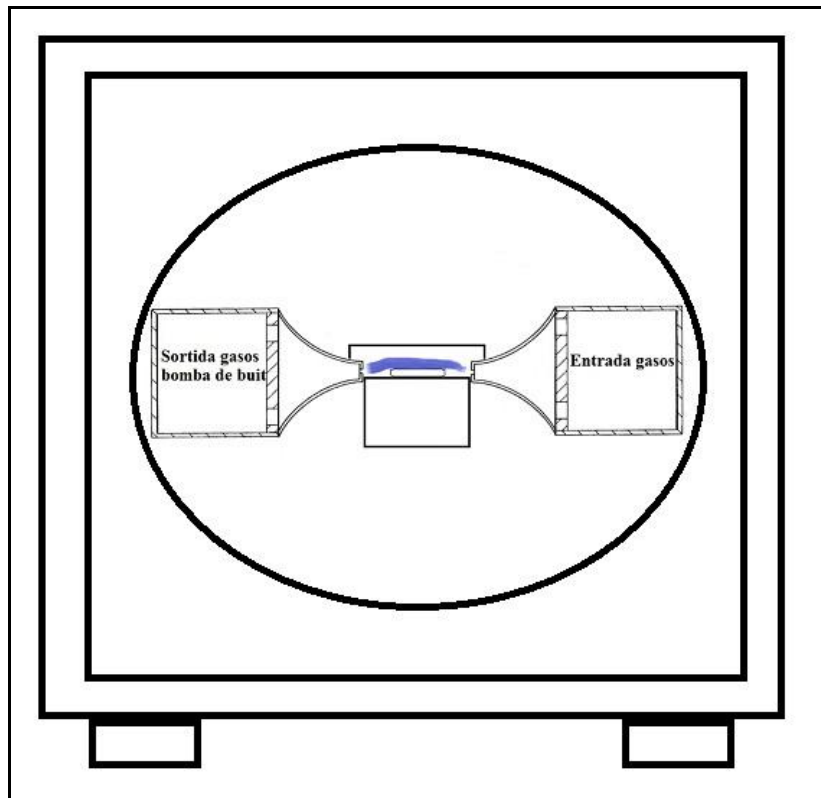


Figura 8.7. Esquema del sistema de bufadors a dins del forn

9. Annex 3: Relació rugositats MO - Perfilometries

En aquest punt recuperem les mostres de l'apartat 4.4. Validació de la piròlisi al forn pel cas YBCO/LAO. En concret hem realitzat perfilometries a les mostres YR7, YR8 i YR9, pirolitzades al forn.

9.1. Mostra YR7

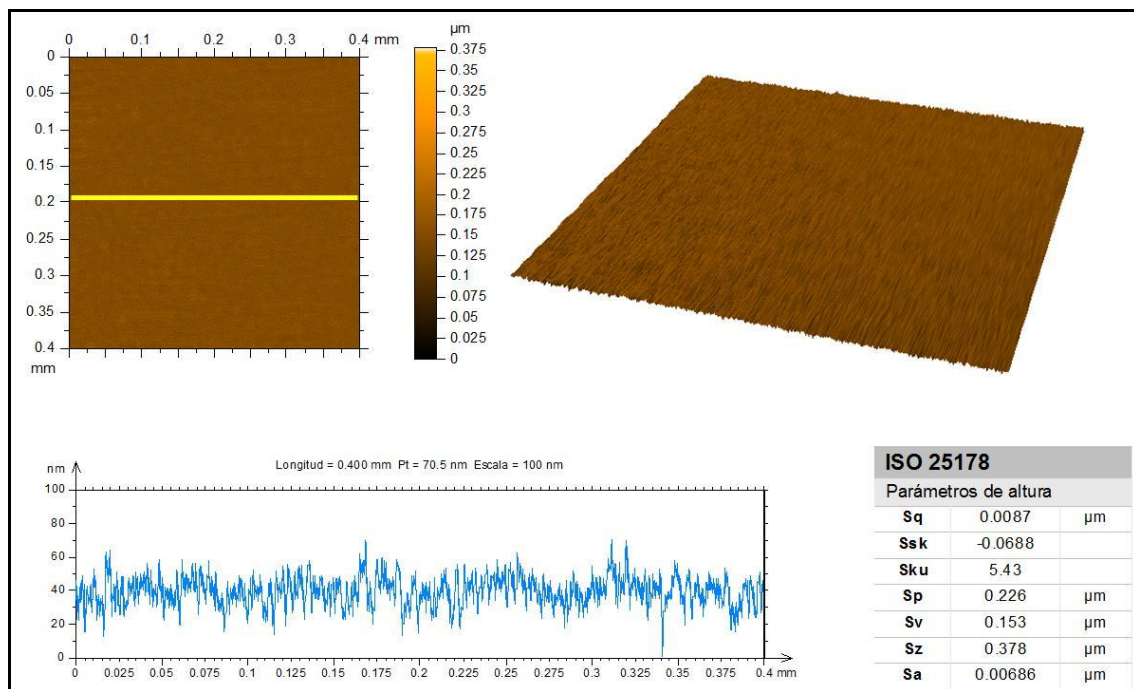


Figura 9.1. Perfilometria mostra YR7

En la Figura 9.1. la ratlla de color groc ens indica on hem analitzat els paràmetres d'alçada. Veiem que ens dona una rugositat de 0,0087 μm. Observant el gràfic de rugositat veiem que hi ha una superposició d'ones, una més gran a sobre de la qual n'hi ha una de longitud d'ona molt més petita.

Observant la imatge de la perfilometria, Figura. veiem una superfície llisa en la que hi ha distribuït de forma uniforme una sèrie de punts rodons de mida aproximada 25 μm (0,025 mm). Aquests ens donaran una de les ones que componen la senyal obtinguda en el gràfic, en concret la de longitud d'ona intermèdia.

En la imatge obtinguda amb el microscopi òptic, Figura 9.2., veiem dues zones diferenciades, una de color rosat i l'altra d'un color blau clar. Les zones rosades tenen una alçada superior a les de color blau. Aquesta distribució es constant en moltes zones de la mostra. En dona la ondulació amb longitud d'ona més gran, superior a 100 μm.

Finalment si retallem un quadrat de 0,1 mm x 0,1 mm veiem com els punts rodons observats en la perfilometria estan recoberts d'un altre puntejat, aquest ens dóna la senyal amb freqüència més gran, (longitud d'ona de 1 μm aproximadament).

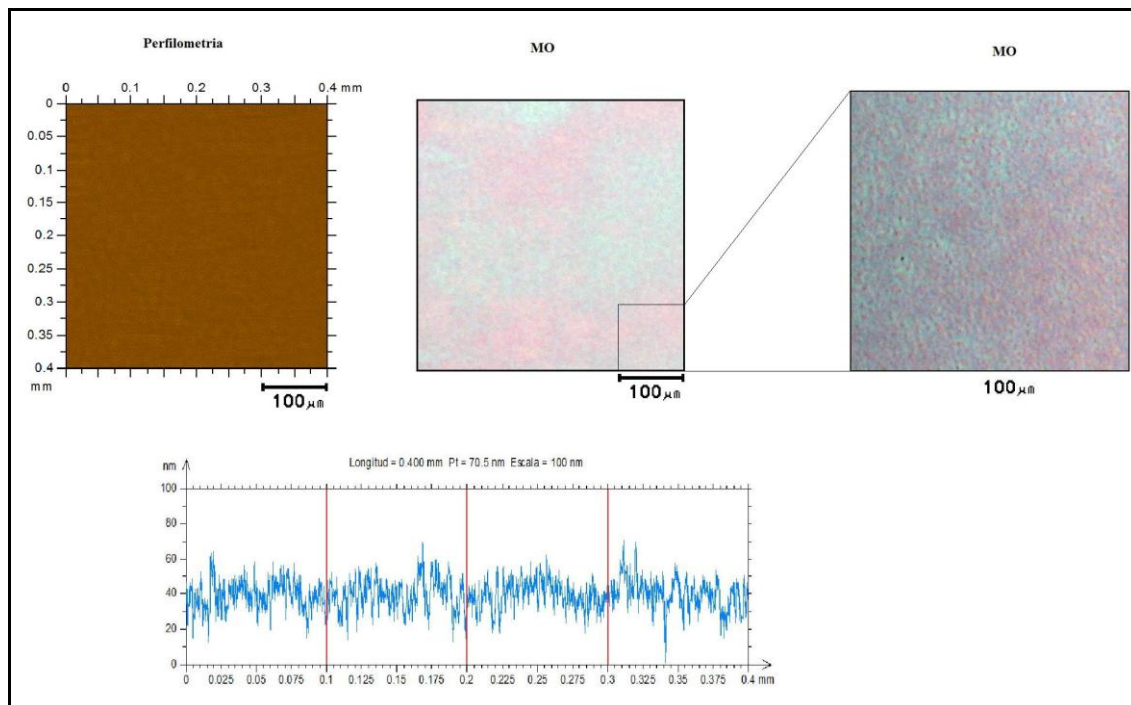


Figura 9.2. Relació entre perfilometria i MO, mostra YR7

9.2. Mostra YR8

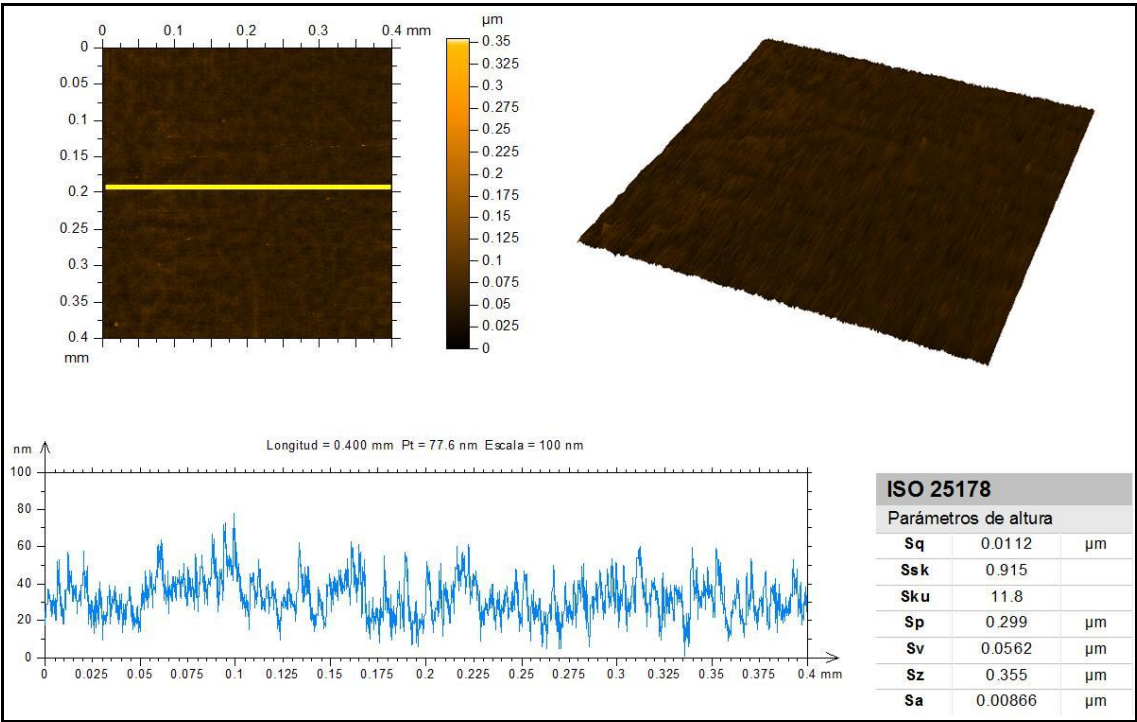


Figura 9.3. Perfilometria mostra YR8

Com en el cas anterior la ratlla groga ens indica on hem mesurat la rugositat, Figura 9.3. En aquest cas la rugositat és una mica superior, el que en indica que sembla augmentar amb el gruix de la capa.

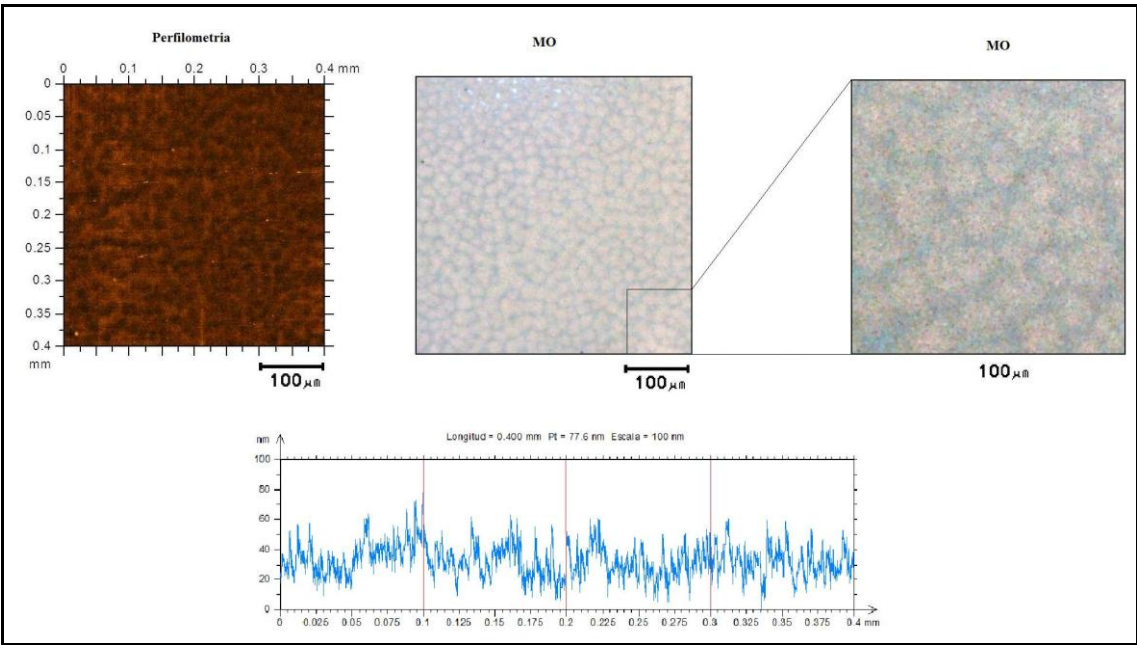


Figura 9.4. Relació entre perfilometria i MO, mostra YR8

Comparant la perfilometria amb les imatges obtingudes amb el microscopi òptic observem com abans tres tipus de rugositats, a les que lis podem associar una longitud d'ona.

En aquest cas com abans l'ondulació més gran es repeteix a partir de les 100 μm , en dona la longitud d'ona més gran.

En la perfilometria de la Figura 9.4. s'observa un puntejat, que en la imatge de microscopi òptic es veu més clarament amb un diàmetre de entre 5 μm i 10 μm , ens dona longitud d'ona intermèdia.

Finalment, en la imatge de la dreta de la Figura., veiem com el puntejat anterior esta recobert per una estructura granular de diàmetre aproximat 1 μm , ens dona la ondulació amb menor longitud d'ona.

9.3. Mostra YR9

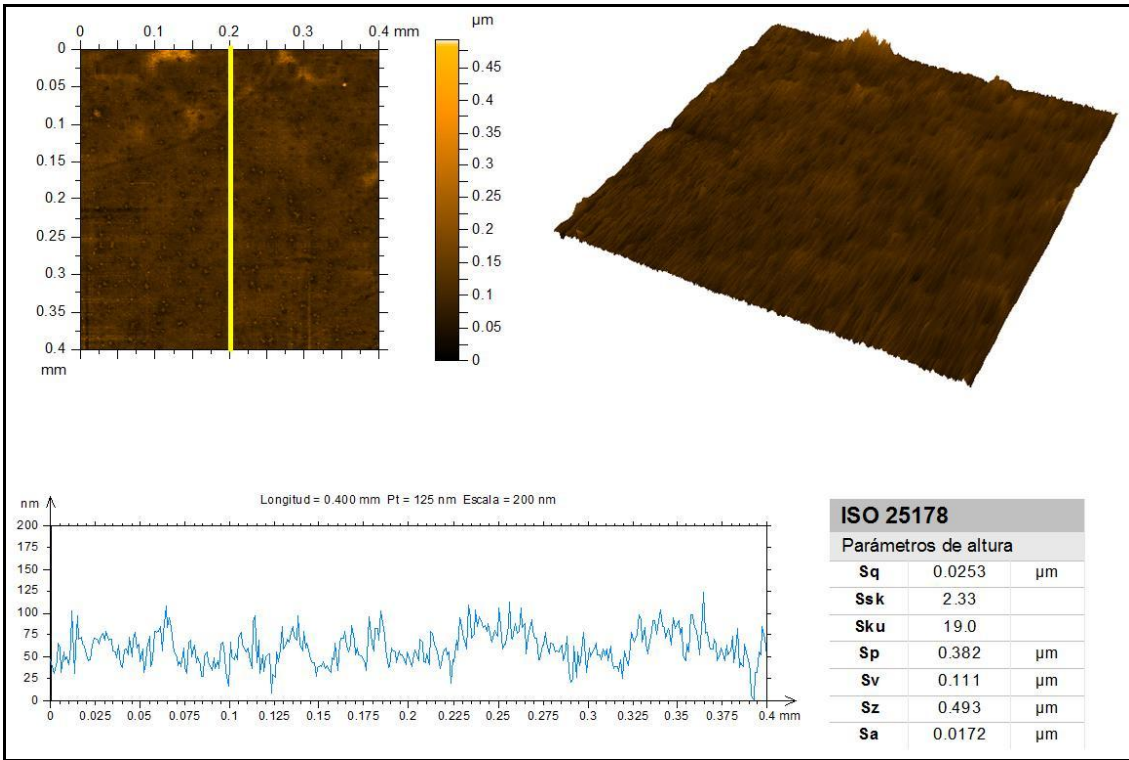


Figura 9.5. Perfilometria mostra YR9

En aquest cas la rugositat és superior a la dels dos casos anteriors, 0,0253 μm . Per tant en augmentar el gruix de la capa ens augmenta la rugositat de la capa en pirolitzar-la en les mateixes condicions que les de gruix inferior.

En aquest cas no hem realitzat comparació amb el microscopi òptic.

10. Conclusions

Visualització de la piròlisi

- És possible fer un seguiment visual del procés de descomposició tèrmica o piròlisi mitjançant un equip senzill de baix cost.
- La baixa inèrcia tèrmica del sistema permet estudiar un elevat nombre d'experiments per dia.
- S'observen esdeveniments intermedis, com l'aparició de coure metàl·lic, que al forn de laboratori queden ocults a la vista.
- L'aparició, localització i temperatura a la qual es generen els defectes tals com esquerdes, porus, retraccions, etc. es poden analitzar amb aquest equipament.
- La informació que aporta el Pirolitzador és molt útil per seleccionar els tractaments tèrmics de piròlisis per un determinat tipus de solució precursora, substrat i gruix de capa. D'aquesta manera, la tècnica ajuda a reduir el temps necessari de desenvolupament de capes de YBCO epitaxials per via química.

Dinàmica de gasos

-El disseny, construcció i prova de diverses configuracions de bufadors gas-capa ha permès guanyar, per una banda, un coneixement molt valuós sobre la importància de la distribució de flux a la càmera tèrmica i, d'altra banda, per començar a entendre quina és la relació entre la dinàmica del gas i la qualitat del YBCO crescut.

-Els resultats obtinguts serveixen de base per avançar en el disseny del forn en mode continu per créixer capes de YBCO en llargues longituds.

6. Bibliografia

- [1] C. Balseiro, F. Cruz. *Superconductividad*. CIENCIA HOY, **1**(1), (1998)
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer. *Theory of Superconductivity*. Physical Review. **108**(5), pp. 1175-1204, (1957)
- [3] J. G. Bednorz, K. A. Müller. *Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*. Z. Phys. **64**(2), pp. 189-193, (1986)
- [4] M. Gibert. *Self assembled strain-induced oxide nanostructures grown by chemical solution*. Tesis doctoral. Dept. de Materials Superconductors i Nanoestructuració a Gran Escala. ICMABCSIC (2009)
- [5] T. Araki, I. Hirabayashi. *Review of a chemical approach to $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -coated superconductors-metalorganic deposition using trifluoroacetates*. Superconductor Science and Technology. **16**(11), pp. 71-94, (2003)
- [6] T. Puig, J C. González, N. Mestres, O. Castaño, M. Coll, J. Gázquez, F. Sandiumenge, S. Piñol, X. Obradors. *The influence of growth conditions on the microstructure and critical currents of TFA-MOD $YBa_2Cu_3O_7$ films*. Superconductor Science and Technology. **18**(8), pp 1141-1150, (2005)
- [7] X. Obradors, T. Puig, A. Pomar, F. Sandiumenge, S. Pinol, N. Mestres, O. Castaño, M. Coll, A. Cavallaro, A. Palau, J. Gázquez, J. C. González, J. Gutiérrez, N. Romà, S. Ricart, J.M. Moretó, M. D. Rossell, G. Tendeloo. *Chemical solution deposition: a path towards low cost coated conductors*. Superconductor Science and Technology. **17**(8), pp. 1055-1064, (2004)
- [8] K. Zalamova, N. Romà, A. Pomar, S. Morlens, T. Puig, J. Gázquez, A.E. Carrillo, F. Sandiumenge, S. Ricart, N. Mestres, X. Obradors. *Smooth Stress Relief of Trifluoroacetate Metal-Organic Solutions for $YBa_2Cu_3O_7$ Film Growth*. Chemistry of Materials. **18**(25), pp. 5897-5906, (2006)
- [9] J. Gázquez, F. Sandiumenge, M. Coll, A. Pomar, N. Mestres, T. Puig, X. Obradors, Y. Kihn, M. J. Casanove, C. Ballesteros. *Precursor Evolution and Nucleation Mechanisms of $YBa_2Cu_3O_x$ Films by TFA Metal-Organic Decomposition*. Chemistry of Materials. **18**(26), pp. 6211–6219, (2006)
- [10] M. Yoshizumi, I. Seleznev, M. J. Cima. *Reactions of oxyfluoride precursors for the preparation of barium yttrium cuprate films*. Physica C. **403**(3), pp. 192-199, (2004)
- [11] <http://www.mn.uio.no/fysikk/english/research/groups/amks/superconductivity/mo>
- [12] Eugene Hetcht, *Óptica*. Pearson, Addison Wesley, (2003)
- [13] “Guía práctica para el cálculo de emisiones de gases de efecto invernadero” IDAE 2008 en www.gencat.cat.

[14] “Investigation of the solvent-evaporation effect on spin coating of thin films” B.T. Chen (1983), Polymer Engineering & Science, volume 23, Issue 7, pages 399–403.

[15] Lee F. Frank, David K. Bischoff, Eastman Kodak Company, Rochester N.Y.
United States Patent. Number: 5579072, Date of Patent: Nov. 26 of 1996

[16] Kuznetskii, Russian Eng. Chem. Quasi – continuous model. 1971